

Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen

KaiHali -hankkeen loppuraportti

**Tiina Laamanen, Jari Mäkinen, Auri Koivuhuhta,
Ritva Nilivaara-Koskela, Anssi Karppinen ja Seppo Hellsten (toim.)**



Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen

KaiHali -hankkeen loppuraportti

**Tiina Laamanen, Jari Mäkinen, Auri Koivuhuhta,
Ritva Nilivaara-Koskela, Anssi Karppinen ja Seppo Hellsten (toim.)**



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 38 | 2019

Suomen ympäristökeskus

Vesikeskus

Kirjoittajat: Petri Ekholm¹⁾, Mirkka Hadzic¹⁾, Seppo Hellsten¹⁾, Markus Huttunen¹⁾, Janne Juntunen¹⁾, Anssi Karppinen^{1,5)}, Tommi Kauppila²⁾, Kimmo Kemppainen³⁾, Auri Koivuhuhta^{2,6)}, Marie Korppoo¹⁾, Jarmo Kuivalainen⁴⁾, Marjukka Käsmä³⁾, Tiina Laamanen¹⁾, Tatu Lahtinen²⁾, Kirsti Leinonen¹⁾, Jouni Lehtoranta¹⁾, Matti T. Leppänen¹⁾, Jari Mäkinen²⁾, Ritva Nilivaara-Koskela¹⁾, Mikko-Petteri Pikkarainen⁴⁾, Janne Ropponen¹⁾, Tapani Rousi¹⁾, Veijo Sutinen⁴⁾, Esther Takaluoma³⁾, Jarno Turunen¹⁾, Tiia Vento¹⁾

¹⁾ Suomen ympäristökeskus, ²⁾ GTK, ³⁾ Kajaanin ammattikorkeakoulu, ⁴⁾ Oulun yliopisto,

⁵⁾ Pöyry Finland Oy, ⁶⁾ Kainuun Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus

Vastaava erikoistoimittaja: Ahti Lepistö

Rahoittaja/toimeksiantaja: Euroopan aluekehitysrahasto

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Tiina Laamanen

Kannen kuva: Sumuinen aamu Kajaanin Kivijärvellä heinäkuussa 2017. Kuva: Kirsti Leinonen

Julkaisu on saatavana veloituksetta internetistä: www.syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke sekä ostettavissa painettuna SYKEN verkkokaupasta: syke.juvenesprint.fi

ISBN 978-952-11-5075-3 (nid.)

ISBN 978-952-11-5076-0 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkkok.)

Julkaisuvuosi: 2019

TIIVISTELMÄ

Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen

Kaivosten vesistövaikutukset ja niiden ennakointi ja hallinta ovat olleet viime vuosina julkisuudessa erityisen paljon Talvivaaran pato-onnettomuuden jälkeen. Kaivosvesien hallinnan kannalta merkittävimmät kehittämistä vaativat kysymykset ovat olleet päästöjen leviämisen ennakkoarvioiminen, kuormituksen aiheuttamien vesistöjen kerrostuneisuuden muutosten ennustaminen, päästöjen ekologiset vaikutukset vesistöissä, kuormituksen kertyminen ja vaikutukset pohjasedimenteissä sekä kuormittuneiden vesistöjen turvallinen kunnostus ja hoito. Osaamisen lisääminen on myös kestävän ja ympäristön kannalta turvallisen kaivostoiminnan edellytys maassamme.

Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen (KaiHali) hankkeen tavoitteena oli kehittää osaamista ja liiketoimintaa kaivosvesien turvallisesta johtamisesta järviin ja jokiin. Hankkeen tavoitteena oli myös kehittää kaivosvaikutteisten järvien hoitoa ja kunnostamista huomioiden kaivosvesien erityispiirteet kuten reaktiivisuuden, korkean suolapitoisuuden ja eliöihin kertyvät aineet sekä kohdevesistöjen ominaisuudet kuten ympäristölaatumormeihin liittyvät taustapitoisuudet ja kerrostuneisuuden muodostumiseen vaikuttavat tekijät.

Hankkeessa on mallinnettu kaivosvesien leviämistä VEMALA-vesistömalliin pohjautuen. Mallinnuksen ansiosta kaivosvesien sekoittumisen ja laimenemisen arviointitavat ovat parantuneet sekä kaivosvesien aiheuttamien vesistöpäästöjen leviämisen arvioinnin työkalut ovat kehittyneet. Kaivosten suolapitoisten vesien aiheuttamaa järvien pysyvän kerrostuneisuuden syntyä mallinnettiin MyLake-ohjelmalla. Hankkeessa myös arvioitiin nikkelin, sinkin ja kuparin biosaatavuutta mittaavien bioligandimallien (BLM) toimivuutta suomalaisissa vedenlaatuolosuhteissa ja sovellettiin malleja paikallisissa kaivoskohteissa. Metallien yhteisvaikutusmallin periaatteita demonstroitiin pintavesissä ja sedimenteissä sekä tuotettiin onnistuneesti toksisuustestiaineistoa BLM-mallien validointiin ja jatkokehittämiseen nikkelin ja sinkin osalta.

Hankkeessa on tutkittu miten voidaan arvioida kaivosten haitta-aineiden kertymistä sedimentteihin sekä julkaistu ohjeistusmuotoinen raportti sedimenttitutkimuksen toteuttamiseksi kaivoskohteessa. Hankkeessa on tuotettu laajalti taustatietoa sedimentin geokemiallisten olojen muutoksista ja huomioimisesta sekä kerrostuneisuuden purkamisen haitallisten vaikutusten arviointiin kaivoskohteissa sekä kehitetty autonomisten mittausalusten käyttömahdollisuuksia vesistötutkimuksen apuvälineinä.

Hankkeessa selvitettiin sekä kemiallisen mallinnuksen että pilot-mittakaavan kenttäkokein kerrostuneiden järvien kemiallisen kerrostuneisuuden purkamisen vaikutuksia. Tutkitut menetelmät soveltuvat kunnostustoimien suunnittelun tueksi. Sedimentin luontaisen puhdistumisen tehostamista selvitettiin, mutta menetelmät vaativat vielä lisää tutkimusta eivätkä ole vielä taloudellisesti kannattavia kunnostusmenetelmiä.

Hankkeen tuottamia tausta-aineistoja voivat käyttää tutkimuslaitokset, yritykset, konsultit sekä viranomaiset tukena kaivosvaikutteisten vesistöjen tilan selvittämisessä ja kaivosvesien vaikutusten arvioinnissa. Hanke on tuottanut monipuolisesti uutta tietoa, osaamista ja liiketoimintaa kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinnan menetelmistä ja vesistöjen kunnostamisesta.

Asiasanat: kaivosvedet, vesistöt, kunnostaminen, mallinnus

SAMMANDRAG

Hantering och restaurering av vattendrag som tar emot gruvvatten

Framförhållningen och hanteringen när det gäller effekterna av gruvor på vattendragen har under de senaste åren varit i offentligheten i speciellt stor omfattning efter dammolyckan i Talvivaara. De mest betydande frågorna som med tanke på hanteringen av gruvvatten kräver utveckling har varit förhandsbedömningen, prognoserna om belastningens inverkan på förändringarna i vattendragens skiktning, de ekologiska konsekvenserna av utsläppen i vattendragen, den ackumulerade belastningen och effekten på botten sedimenten samt säker restaurering och skötsel av belastade vattendrag. Utökad kunskap är också en förutsättning för hållbar och ur miljöaspekt säker gruvverksamhet i vårt land.

Projektet för hantering och restaurering av vattendrag som tar emot gruvvatten (KaiHali) hade som mål att utöka kunskapen och utveckla företagsverksamhet för att på ett säkert sätt leda gruvvatten ut i sjöar och åar. Projektet hade också som mål att utveckla skötseln och restaureringen av sjöar som påverkas av gruvor med beaktande av särdragen i gruvvattnet, såsom reaktivitet, hög salthalt och ämnen som ackumuleras i organismer, samt med beaktande av egenskaperna i vattendragen, såsom bakgrundskoncentrationen i anslutning till miljökvalitetsnormer och faktorer som inverkar på uppkomsten av skiktningen.

I projektet modellerades spridningen av gruvvatten utifrån VEMALA-modellen för vattendrag. Tack vare modelleringen har metoderna för bedömning av uppblandningen och utspädningen av gruvvatten förbättrats och verktygen för bedömning av spridningen av utsläpp i vattendragen orsakade av gruvvattnet utvecklats. Den permanenta skiktningen av sjöar orsakad av salthaltigt vatten från gruvor modellerades med MyLake-programmet. I projektet bedömdes också hur BLM-modellerna (biotic ligand model), som mäter biotillgängligheten av nickel, zink och koppar, fungerar i vattenförhållandena i Finland och modellerna tillämpades på lokala gruvobjekt. Principerna för modellen för metallers samverkan demonstrerades i ytvatten och i sediment. Dessutom lyckades produktionen av testmaterial avseende toxiciteten för valideringen och, när det gäller nickel och zink, för vidareutvecklingen av BLM-modellerna.

I projektet undersöktes på vilket sätt ansamlingen av skadliga ämnen från gruvor i sedimenten kan utvärderas. En rapport i form av en anvisning publicerades för att sedimentundersökningar för gruvobjekt ska kunna utföras. Omfattande bakgrundsinformation togs fram om förändringar i och beaktande av sedimentens geokemikaliska förhållanden samt för bedömningen av negativa effekter av att skiktningen i gruvobjekt bryts ner. Dessutom utvecklades möjligheterna att använda autonoma mätfarkoster som hjälpredskap vid undersökningar av vattendrag.

I projektet klarlades effekterna av kemisk nedbrytning av skiktningen i sjöar med hjälp av såväl kemisk modellering som med pilotprojekt i fält. De undersökta metoderna lämpar sig som stöd för planeringen av restaureringsåtgärder. En utredning om effektiveringen av den naturliga reningen av sedimenten utfördes, men metoderna kräver vidare undersökningar och utgör tillsvidare inte ekonomiskt lönsamma restaureringsåtgärder.

Bakgrundsmaterialet som togs fram i projektet kan användas av forskningsinstitut, företag, konsulter och myndigheter som stöd för utredningar om tillståndet i vattendrag som påverkas av gruvor och för utvärdering av effekterna av gruvvatten. Resultatet av projektet är mångsidig och ny information, kunskap och affärsverksamhet avseende metoder för hanteringen av vattendrag som tar emot gruvvatten och avseende restaureringen av vattendrag.

Nyckelord: gruvvatten, vattendrag, restaurering, modellering

ABSTRACT

The Management and restoration of surface water bodies receiving mine waters ("KaiHali")

Effects of mining activities on watercourses have been under active public debate as a consequence of the Talvivaara gypsum pond leakage. There was an urgent need to develop prediction tools for mine water dispersal, chemical stratification of the receiving lakes, ecological effects, and sedimentation of harmful substances. In addition, information is needed on safe restoration of mining-affected watercourses. Proper management of mine water discharges is essential for sustainable mining in Finland.

The Management and restoration of surface water bodies receiving mine waters ("KaiHali") project was planned to develop expertise and business opportunities in the management of mine water discharges to surface waters. The project also focused on management and restoration of water bodies taking into account properties specific to mine waters such as reactivity, high salt content and accumulation of contaminants in biota. Further specific properties such as background concentrations for metals in ecological quality standards and physical properties affecting on lake stratification patterns were taken into account.

The project developed modelling of mine waters by the VEMALA-watercourse modelling tool. Based on several case studies, the model worked well and helped evaluation of the effects of mining. Effects on lake stratification were estimated with MyLake-software. In addition, the project applied bioligand models (BLM) to characterize bioavailable concentrations of nickel, zinc and copper and produced toxicity data in local water quality conditions for improvement work of current BLM models. Mixture toxicity models of heavy metals were demonstrated for surface waters and sediment as an early warning assessment tools for mining affected water bodies.

Kaihali-project described the process of accumulation of harmful substances in aquatic sediments, including a detailed report on sediment surveying methods for mining affected lakes. The Project also produced a large database of typical changes in sediment chemistry in mine affected lakes and restoration of permanently stratified lakes. An autonomous research vessel was also utilized as a tool of rapid lake survey of mine affected lakes.

Restoration of mine affected lakes included also chemical modelling and pilot-level field experiments for removal of chemical stratification. These data and modeling approach are usable in the planning phase of restoration. Self-purification capacity of contaminated sediments was investigated, but further feasibility studies are needed for method development.

Kaihali-project produced a toolbox and a set of background material for research institutes, companies, consultants and environmental authorities to promote assessment and modelling of mine affected lakes and rivers. The project has enhanced the possibilities for research and development related to sustainable mining.

Keywords: mine waters, surface waters, restoration, modelling

ESIPUHE

Kaivostoiminta ja mineraalien rikastus käyttävät runsaasti vettä ja voivat synnyttää suuria määriä kaivosalueelta pois juoksetettavia vesiä. Kaivosvesiosaamisen heikoin lenkki on usein vesistöihin johdettavien vesien hallinta. Vastaanottavat vesistöt ovat tyypillisesti pieniä ja kerrostuneisuuden ja laimenemisen arviointi on vaikeaa. Kaivosvedet myös poikkeavat muista kuormituslähteistä koostumukseltaan. Ne ovat reaktiivisia, tiheydeltään suurempia, ja sisältävät eliöihin kumulatiivisesti kertyviä aineita ja runsaasti suoloja.

Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen (KaiHali) -hankkeessa on kehitetty osaamista ja liiketoimintaa kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinnan menetelmistä ja vesistöjen kunnostamisesta. Konkreettisia toimia ovat olleet mm. päästöjen leviämisen mallinnuksen, kerrostuneisuuden ja BLM-mallien kehittäminen, sekä käytännön kunnostuskokeet.

KaiHali -hanketta rahoittivat Euroopan aluekehitysrahasto (EAKR), Suomen ympäristökeskus (SYKE), Geologian tutkimuskeskus (GTK), Kajaanin ammattikorkeakoulu (KAMK), Oulun yliopisto, Ramboll Finland Oy, Sotkamo Silver Oy, Terrafame Oy ja Vesi-Eko Oy.

Kiitämme kaikkia projektin rahoittajia ja yhteistyökumppaneitamme, jotka mahdollistivat projektin toteuttamisen. Kehittämispäällikkö Kimmo Silvoa Suomen ympäristökeskuksen Kulutuksen ja tuotannon keskukselta haluamme kiittää loppuraportin asiantuntijakommentoinnista. Haluamme myös kiittää kaikkia hankkeen lukuisiin maastotöihin ja laboratorioanalyysihin osallistuneita. Teidän panoksenne on ollut hankkeelle mittaamattoman arvokasta. Erityisesti haluamme kiittää hankkeen ohjausryhmän puheenjohtajina vuosina 2015–2016 toiminutta Päivi Pickeniä ja vuosina 2016–2018 Raimo Nevalaista, sekä kaikkia ohjausryhmän jäseniä, jotka antoivat projektille arvokasta tietoa ja palautetta koko projektin toteutusajan.

Toimittajat

SISÄLLYS

1	Johdanto	13
2	Laimeneminen ja sekoittuminen	18
2.1	Johdanto	18
2.2	VEMALA-mallin kehittäminen	18
2.3	Raskasmetallien simulointi VEMALA-mallilla	20
2.3.1	Pyhäsalmen kaivos	21
2.3.2	Talvivaaran kaivos	22
2.4	VEMALA-mallin ennusteet	25
2.5	Karttatyökalu	28
2.6	Johtopäätökset	30
3	Vaikutukset kerrostuneisuuteen	33
3.1	Johdanto	33
3.2	MyLake-malli	33
3.3	Mallin kehitys Kivijärvelle	34
3.4	Mallin soveltaminen	37
3.5	Kalliojärvi	37
3.6	Hietanen	38
3.7	MyLake- ja VEMALA-mallien kytkentä	39
4	Kivijärven geokemiallinen selvitys	41
4.1	Johdanto	41
4.2	Menetelmät ja aineisto	41
4.3	Tulokset	43
4.4	Hietanen	45
5	Raskasmetallien biologisten ja ekologisten vaikutusten arviointi mallintamalla	49
5.1	Johdanto	49
5.2	Käyttäjystävälliset BLM-mallit	50
5.3	Yhteisvaikutusmalli metallien ympäristöriskinarvioinnissa	53
5.4	Toksisuustestit	54
5.5	Sedimenttien riskinarviointi	54
5.6	Yhteenveto	56
6	Sedimentin geokemiallisten olojen muuttuminen kaivoskuormituksessa	59
6.1	Johdanto	59
6.2	Aineistot ja menetelmät	59
6.3	Tulosten käsittely ja esittäminen	60
6.4	Kaivostoiminnan vaikutus sedimenttien, huokosveden ja alusveden geokemiallisiin ominaisuuksiin	61
6.4.1	Kaivostoiminnan vaikutus pintasedimenttien ominaisuuksiin	61
6.4.2	Vertailujärvien sedimenttien alkuainepitoisuudet	62
6.4.3	Vertailujärvien sedimenttien kentällä mitatut ominaisuudet	64

6.4.4	Kaivoskuormitteisten järvien sedimenttien kentällä mitatut ominaisuudet	67
6.4.5	Järvien vertailuparitarkastelu	68
6.5	Kaivostoiminnan vaikutus huokosveden ominaisuuksiin.....	70
6.5.1	Vertailujärvien huokosvesien alkuainepitoisuudet.....	70
6.5.2	Vertailujärvien huokosvesien kentällä mitatut ominaisuudet	71
6.5.3	Kaivoskuormitteisten järvien huokosvesien alkuainepitoisuudet	71
6.5.4	Kaivoskuormitteisten järvien huokosvesien kentällä mitatut ominaisuudet	72
6.6	Kaivostoiminnan vaikutus alusveden ominaisuuksiin.....	73
6.6.1	Vertailujärvien alusvesien alkuainepitoisuudet.....	73
6.6.2	Vertailujärvien alusvesien kentällä mitatut ominaisuudet	73
6.6.3	Kaivoskuormitteisten järvien alusvesien alkuainepitoisuudet	73
6.6.4	Kaivoskuormitteisten järvien alusvesien kentällä mitatut ominaisuudet	74
6.6.5	Jakaantumiskerroin.....	75
6.7	Tulosten epävarmuudet.....	76
6.8	Yhteenvedo	77
7	Pintasedimenttien ja huokosveden pitkäaikais- ja vuodenaikaisvaihtelu kaivosympäristössä:	
	Tapaus Nuasjärvi	79
7.1	Johdanto	79
7.2	Menetelmät	80
7.3	Tulokset ja johtopäätökset	81
8	Kerrostuneisuuden purkamisen geokemialliset vaikutukset	85
8.1	Johdanto	85
8.2	Aineisto ja menetelmät	85
8.2.1	Kohteet	85
8.2.2	Kenttämittaukset.....	86
8.2.3	Vesianalyysit	86
8.2.4	Hapetuskokeet	86
8.2.5	Sekoituksen vaikutusten mallinnus	86
8.3	Tulokset	86
8.3.1	Kenttämittaukset kohdejärvien kerrostuneisuudesta.....	86
8.3.2	Sekoittumiskerroksen ja alusveden kemialliset ominaisuudet	87
8.3.3	Hapetuskokeet	89
8.4	Hapetuskokeiden tarkastelu termodynaamisella mallinnuksella	91
8.4.1	Alusveden ja päällysveden sekoittaminen.....	93
8.4.1.1	Petkellahti.....	93
8.4.1.2	Kivijärvi	94
8.4.1.3	Junttiselkä.....	96
8.5	Junttiselän kevätkierto 2018	97
8.6	Johtopäätökset.....	104
9	Kerrostuneisuuden purkaminen turvallisesti	107
9.1	Johdanto	107
9.2	Mesokosmoskokeet.....	107
9.3	Tulokset	110
9.4	Johtopäätökset.....	115

10	Järvisedimentin ja suoturpeen luontainen kyky poistaa kaivosveden sulfaatti- ja metallikuormitusta	117
10.1	Ympäristön kyky käsitellä kaivosvesien sulfaattia ja metalleja	117
10.2	Tavoite	117
10.3	Materiaali ja menetelmät	118
10.3.1	Järvisedimentti- ja turvenäytekohteet	118
10.4	Inkubointikokeiden toteutus	119
10.4.1	Järvisedimentin ja suoturpeen ominaisuudet	119
10.4.2	Koepullot ja kokeessa tehdyt käsittelyt	119
10.4.3	Metalli- ja sulfaattianalyysit	121
10.5	Tulokset ja tulosten tarkastelu	121
10.5.1	Kaivosveden, Hietasen ja Raiskionsuon turpeen ominaisuudet ja laatu	121
10.5.2	Yleistä kokeiden tuloksista	121
10.5.3	Käsittelyjen vaikutukset happamuuteen	121
10.5.4	Tislatulla vedellä, hiilellä ja formaliinilla tehdyt kontrollikokeet	122
10.5.5	Sulfaatin ja metallien poistaminen kaivosvedestä järvisedimentin ja suoturpeen avulla	122
10.6	Johtopäätökset	126
11	Kaivosvesien muuttamien vesistöjen aktiiviset puhdistusmenetelmät	127
11.1	Kalsiumperoksidikäsittelyn tutkiminen laboratorio-olosuhteissa	127
11.2	Geopolymeeripohjaisten adsorbenttien soveltuvuus haitallisten aineiden poistoon	128
11.3	Laboratoriokokeet geopolymeerien kyvystä toimia haitta-aineiden poistavina adsorbentteina	128
11.4	Arseenin poisto	128
11.5	Fosfaatin poisto	129
11.6	Fosfaatinpoistotestien johtopäätökset	132
11.7	Koboltin ja kuparin poiston ja talteenoton johtopäätökset	132
11.8	Geopolymeerikokeiden johtopäätökset	134
11.9	Pohjasedimentin stabilointi geopolymeerirakeiden avulla	135
11.10	Kustannuslaskelma –Kivijärven kunnostus	136
12	Kustannustehokkaan sedimenttiselvitys -konseptin kehittäminen	139
12.1	Sedimenttiselvityksen ja näytteenoton suunnittelu	139
12.2	Tausta-aineiston keräys	141
12.3	Sedimenttinäytteenotto	141
12.4	Sedimenttinäytteenottimista ja niiden käytöstä	142
12.5	Metallien pitoisuustason arviointi Suomen pintasedimenteissä	143
13	Autonomisen mittausaluksen hyödyntäminen vesistöjen profiilin mittauksessa	146
13.1	Johdanto	146
13.2	Autonominen vesistörobotti	147
13.3	Vesistörobotin kehittäminen	148
13.4	Mittauskohteet	149
13.5	Mittaukset ja mittaustulokset	150
13.5.1	Hietanen	150
13.5.2	Kivijärvi	152
13.5.3	Kalliojärvi	154
13.6	Autonomisen vesistörobotin toiminnan arviointi	155
13.7	Autonomisen mittausaluksen tulosten hyödyntäminen mallinnuksessa	156

13.8	Yhteenveto	156
14	Hankkeen tuloksiin liittyvät liiketoimintamahdollisuudet ja niiden kehittäminen	157
15	Yhteenveto ja jatkotutkimustarpeet.....	160

LIITTEET

Liite 1.	Kivijärven ja Hietasen sedimenttien koostumus.....	162
Liite 2.	Tutkimusjärvet ja niiden sijainti maakunnittain.	164
Liite 3a.	Kaivosvaikutteisten ja vertailujärvien alusvesien, huokosvesien ja sedimentin kootut analyysitulokset.	165
Liite 3b.	Vertailujärviparien alusveden, huokosveden ja pintasedimentin alkuaineiden pitoisuuksia (µg/l).	171
Liite 4a.	Nuasjärven sedimenttiprofiilit vuosilta 2006 ja 2017.....	174
Liite 4b.	Sedimenttiprofiili Rehjan alueelta.	175
Liite 4c.	Nuasjärven sedimentin alkuainepitoisuuksia.....	176
Liite 5.	Maaliskuun 2016 kenttämittausten tulokset viideltä kaivosvaikutteiselta järveltä, joiden kerrostuneisuuskehitys on häiriintynyt.	177
Liite 6a.	Mesokosmoskokeiden vesianalyysitulokset 2017 ja 2018.	180
Liite 6b.	Kivijärven eteläisen syvänteen syvyysprofiilin vesianalyysien tulokset.....	182
Liite 7a.	Pulloinkubaatiokokeen koeyksiköt	184
Liite 7b.	Hietasen sedimentin ja Raiskionsuon turvetuotantoalueen sekä Talvivaaran Tammalammen tulevan puhdistamattoman veden aineiden liukois- ja kokonaispitoisuudet.....	186
Liite 8.	Suomen luonnontilaisten järvien ja pintasedimentin metallipitoisuuksia	187
Liite 9a.	Hietanen järven mittauspisteiden tiedot.....	192
Liite 9b.	Kivijärven mittauspisteiden tiedot.....	193
Liite 9c.	Kalliojärven mittauspisteiden tiedot.	194

1 Johdanto

Kaivostoimintaan kohdistuu suuria odotuksia erityisesti Itä- ja Pohjois-Suomessa. Kaivannaisalan laajentuessa on kuitenkin herännyt huoli toiminnan aiheuttamista muutoksista muiden toimialojen elinvoimaisuudelle ja ympäristölle, erityisesti vesistöille. Kaivostoiminta ja mineraalien rikastus käyttävät runsaasti vettä ja voivat synnyttää suuria määriä kaivosalueelta pois juoksetettavia vesiä. Kaivosvesiosaamisen heikoin lenkki onkin usein vesistöihin johdettavien vesien hallinta. Suomessa vastaanottavat vesistöt ovat usein pieniä jokivesistöjä. Kaivostoiminnasta syntyvien päästöjen kulkeutumisen, kerrostuneisuuden ja laimenemisen arviointi on vaikeaa. Kaivosvedet myös poikkeavat muista kuormituslähteistä koostumukseltaan. Ne ovat reaktiivisia, tiheydeltään suurempia ja sisältävät eliöihin kumulatiivisesti kertyviä aineita sekä runsaasti suoloja.

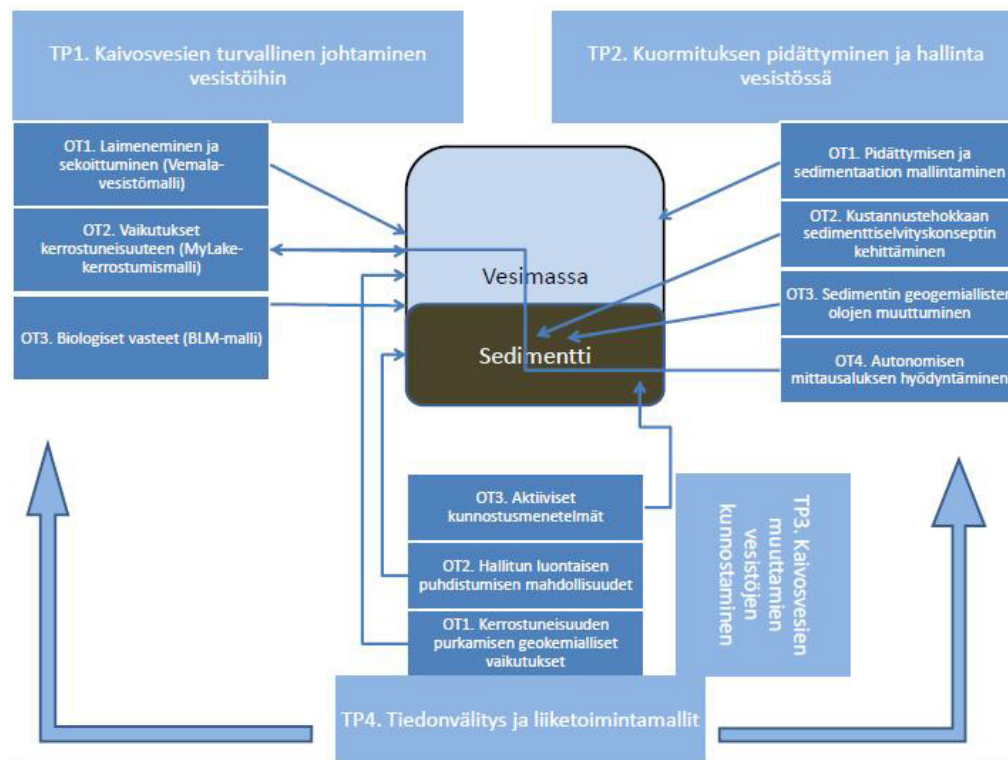
Talvivaaran kipsisakka-altaan patomurtuman seurauksena marraskuussa 2012 1,2 miljoonaa kuutiota kaivosvesiä valui luontoon sisältäen 2000 kiloa nikkeliä, 1000 kiloa sinkkiä ja 70 kiloa uraania (Kauppi toim. 2013). Vuoto valui sekä Oulujoen että Vuoksen vesistöjen suuntaan. Heti onnettomuuden alkuvaiheessa ilmeni, että viranomaisten käytössä olevat menetelmät leviämisen ja jätevesien käyttäytymisen ennustamiseen ovat puutteellisia lähtien lähivesistöjen hydrologiasta ja päätyen metallien vaikutuksiin eliöstössä. Toisaalta myös pilaantuneiden järvien kunnostaminen näytti olevan haastavaa. Talvivaaran onnettomuus ja oikeastaan jo sitä edeltänyt järvien suolaantuminen synnytti paljon kehitystoimintaa, joka kohdistui kuitenkin eniten sulfaatin poiston tekniikoihin kaivosalueella.

Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen (KaiHali) -hanke suunniteltiin täyttämään suurimpia tietoukkoja kaivosvesien hallinnassa, jotka liittyvät vastaanottavan vesistön sietokyvyn arviointiin, kaivosvesien vaikutukseen ja vesistöjen kunnostusmahdollisuuksiin (Kuva 1). Hankkeen keskeisiä tavoitteita ovat olleet sietokyvyn arvioinnin kehittäminen, kaivosvaikutteisten vesien mittaus- ja arviointimenetelmien kehittäminen sekä käytännön kunnostuskokeet kaivosvaikutteisten kerrostuneiden järvien tilan parantamiseksi. Hankkeessa on kehitetty raskasmetallien kertymistä eliöstöön kuvaava malli (BLM) sekä kehitetty riskinarvioinnin menetelmiä. Hankkeessa on testattu ja jatkokehitetty koko maan kattavaan WSFS -malliin pohjautuvaa työkalua, jonka avulla voidaan mallintaa kaivospäästöjen leviämistä vesistöissä sekä edelleen sovellettu MyLake -järvimallia kerrostuneisuuden arvioimiseksi. Hankkeessa on luotu ainutkertainen kattava kuvaus järvisedimentin taustapitoisuuksista, tutkimusmenetelmistä ja kaivostoiminnan vaikutuksesta siihen. Hankkeen aikana toteutetuilla työpajoilla ja seminaariesityksillä tehtiin tunnetuksi kaivososaamista ja luotiin mahdollisuuksia yritystoiminnalle. Kaivosvesien hallinta vesistöissä parantaa, paitsi ympäristöliiketoiminnan, myös kaivosalan toiminta-edellytyksiä ja helpottaa myös ympäristöviranomaisten työtä.



Kuva 1. KaiHali-hankkeen keskeiset tavoitteet

KaiHali -hankkeen toteutuksesta ovat vastanneet Suomen ympäristökeskus (SYKE), Geologian tutkimuskeskus (GTK), Oulun yliopiston mittaustekniikan yksikkö ja Kajaanin ammattikorkeakoulu (KAMK). Kaivosvesiin liittyvää kehittämisaluetta lähestyttiin systemaattisesti vesistökohtaisen lohko-kaavion avulla, jonka perusteella muodostettiin myös työpaketit (TP) ja niiden osatehtävät (OT) (Kuva 2).



Kuva 2. KaiHali -hankkeen työpaketit ja osatehtävät.

Ensimmäinen työpaketti (TP1) 'Kaivosvesien turvallinen johtaminen vesistöihin' koostuu kolmesta osatehtävästä. Ensimmäisessä osatehtävässä (TP1,OT1) sovelletaan kokomaan kattavaa VEMALA-vesistömallia kaivosvesien laimenemisen ja sekoittumisen hallintaan käyttäen esimerkkinä kolmea eri vesistöä. Samalla luodaan pohja koko maan kattavalle operatiiviselle sovellutukselle, jota voidaan käyttää sekä ympäristövaikutusten arvioinnissa että mahdollisissa onnettomuustilanteissa. Toisessa osatehtävässä (TP1,OT2) kehitetään lähdekoodiltaan avointa MyLake -mallia järvien kerrostumisen laskentaan ja luodaan kaikille avoin mallinnustyökalu, jota sovelletaan Kainuun alueen järvissä. Kolmas osatehtävä (TP1, OT3) keskittyy metallien biosaatavuutta kuvaavan Bioligandi -mallin (BLM) kehittämiseen tärkeimmille raskasmetalleille sekä sen liittämiseen osaksi VEMALA -mallia.

Toinen työpaketti (TP2) 'Kuormituksen pidätyminen ja hallinta vesistöissä' koostuu neljästä osatehtävästä. Ensimmäinen osatehtävä (TP2,OT1) selvittää kaivosvesien pidättymistä ja sedimentaatiota vesistössä käyttäen tarkkaa sedimentin mittausaineistoa valikoiduilta kohdejärviltä. Aineisto koostui sekä kaikuluotaustuloksista että sedimenttinäytteistä. Osatehtävässä kaksi (TP2,OT2) luotiin kustannustehokas konsepti sedimenttitutkimuksille koostuen sekä menetelmistä että välineistä, soveltuena sedimenttitutkimusta tekevien konsulttiyritysten käyttöön. Kolmannessa osatehtävässä (TP2,OT3) kuvattiin perusteellisesti sedimentin geokemiallisten olojen muuttumista kaivosvesikuormituksen aikana. Osatehtävä 4 (TP2,OT4) kehitti autonomisen mittausaluksen käyttöä kaivosvesien tutkimisessa keskittyen Talvivaa-
ran lähialueen järviin.

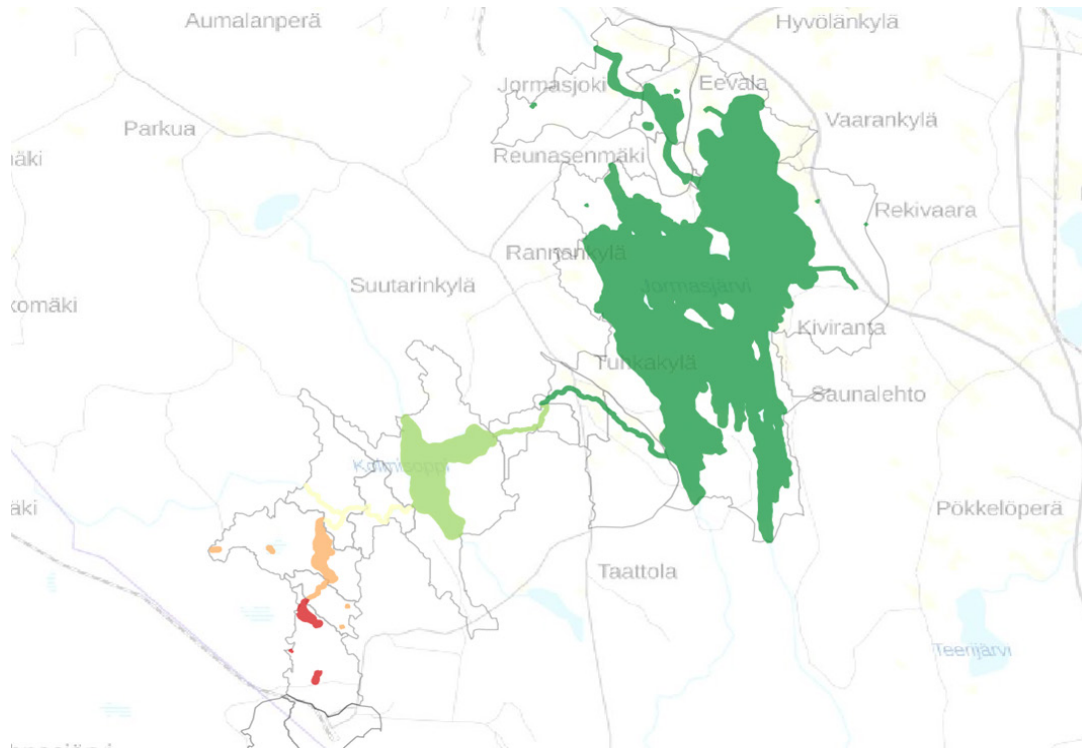
Kolmas työpaketti (TP3) 'Kaivosvesien muuttamien vesistöjen kunnostaminen' sisälsi kolme osatehtävää. Osatehtävässä 1 (TP3,OT1) kehitettiin järvien kerrostuneisuuden purkamiseen sopiva toimintamalli, jossa sekoituskokeilla luotiin edellytykset geokemiallisten vaikutusten hallintaan. Seuraavassa osatehtävässä (TP3, OT2) selvitettiin hallitun luontaisen puhdistumisen mahdollisuuksia mikrobitoiminnan avulla muuttaen sulfaatteja sulfideiksi ja sitoen samalla metalleja. Aktiivisia kunnostusmenetelmiä käsiteltiin osatehtävässä 3 (TP3, OT3) keskittyen etupäässä geopolymeerien käyttöön metallien sitomisessa.

Työpaketti 4. (TP4) oli tiedonvälitystä ja yhteistyötä yritysten kanssa luoden samalla liiketoimintamalleja vesistötutkimuksen parissa.

LÄHTEET

Kauppi S., Mannio J., Hellsten S., Nystén T., Jouttijärvi T., Huttunen M., Ekholm P., Tuominen S., Porvari P., Karjalainen A., Sara-Aho T., Saukkoriipi J., Maunula M., 2013. Arvio Terrafame Talvivaaran kaivoksen kipsisakka-altaan vuodon haittoista ja riskeistä vesiympäristölle. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2013. 1–93 (Suomen Ympäristökeskus, 2013).

OSA I Vesistömallinnus



Kaivospäästöjen kulkeutumisen selainpohjaisen työkalun näkymä. Kuvassa maksimipitoisuudet Oulujoen suuntaan, Talvivaaran kaivosalueelta poispäin.

2 Laimeneminen ja sekoittuminen

Marie Korppoo, Markus Huttunen, Tapani Rousi, Tiia Vento

2.1 Johdanto

Mallikehitystyön tavoitteena on nykyisten kaivosvesien hallinnan menetelmien parantaminen sekä uusien menetelmien luominen laimenemisen ja sekoittumisen laskentaan (TP1, OT1). Kaivosvesien sekoittumista ja laimenemista vesistöissä lasketaan käyttämällä VEMALA-mallia (Huttunen ym., 2016, Korppoo ym., 2017). Mallia kehitettiin tekemään reaaliaikaisia ennusteita kaivosten vahinkopäästöjen tai pidempiaikaisten, luvan mukaisten päästöjen vaikutuksesta vesiekosysteemeissä. VEMALA-malliin lisättiin metallien kulkeutumisen ja pidättymisen dynaaminen kuvaus, jotta haitallisten raskasmetallien leviämistä ja vaikutuksia kaivoksen alapuolisessa, usein monimutkaisissa järvi-jokiverkostoissa voidaan arvioida paremmin. Järvien kuvaus muutettiin kaksikerrosmalliksi jotta aineiden sekoittumista ja pidättymistä voidaan arvioida tarkemmin. Mallinnustyössä tutkittiin kohdealueiden kaivosvesien ominaisuuksia hyödyntämällä fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia vedenlaadun mittaustietoja tietokannoista ja velvoitetarkkailuraporteista. Simulointituloksina esitetään tyypillisten kaivosvesien vaikutukset vastaanottavissa vesistöissä.

Osana laajempaa riskienhallintamenetelmien ja -sovellusten kehitystyötä, osaksi VEMALA-mallin laskentaa, toteutettiin bioligandimalli (BLM-malli), jolla voidaan arvioida kaivosvesien biologista vastetta (kts. kappale 4). PNEC Pro v6. bioligandimalli laskee arvioidun haitattoman pitoisuuden (Predicted No Effect Concentration) liukoisille metalleille, tässä tapauksessa kuparille, nikkelille ja sinkille. Laskennan integrointi mahdollistaa vedenlaadun simuloitujen arvojen vertaamisen suoraan bioligandimallin arvoihin. Raskasmetallien ja muiden aineiden esiintymismuotoon sekä kulkeutumiseen vaikuttavat tekijät on huomioitu lisäämällä VEMALA-malliin uusi osio, joka pystyy laskemaan järvien lämpötilan, pH:n, sähkönjohtavuuden, kalsiumpitoisuuden ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) sekä liunneen orgaanisen hiilen määrät (DOC).

VEMALA-mallin ennusteissa on mukana ajantasainen järvien ja jokien vesitilanne sekä tuore sääennuste. Ennustejaksolle voidaan lisätä tavanomaisia, ennalta tiedossa olevia päästöjä, kuten jätevesikuormia tai äkillinen, poikkeava päästö. VEMALA-malliin toteutettiin myös osio, jossa käyttäjä voi simuloida itse ennusteen haluamallaan kuormituksella – tämän voi tehdä VEMALA-mallin käyttöliittymässä tai uudella interaktiivisella selainpohjaisella työkalulla

2.2 VEMALA-mallin kehittäminen

VEMALA-vedenlaatumalli on operatiivinen, koko Suomen kattava ravinnekuormitusmalli vesistöille (Huttunen ym., 2016). Se simuloi hydrologista kiertoa ja ravinteiden (typen ja fosforin jakeet, suspendoitunut kiintoaine, orgaaninen kokonaishiili) prosesseja kuten huuhtoutumista ja kulkeutumista maaperässä sekä joki- ja järvidesistöissä (Korppoo ym., 2017). Mallissa käytetään reaaliaikaista dataa (säätiedot, virtaamat, vedenkorkeudet, pitoisuudet ja kuormat), ja mallin avulla voidaan laskea raskasmetallien kulkeutumista ja pidättymistä Suomen vesistöissä. VEMALA-malliin lisättiin metallien kulkeutumisen

ja pidättymisen dynaaminen kuvaus, jotta haitallisten raskasmetallien leviämistä ja vaikutuksia kaivoksen alapuolisissa, usein monimutkaisissa järvi-jokiverkostoissa voidaan arvioida paremmin.

VEMALA-mallin hydrologista mallia parannettiin tarkentamalla järvi- ja jokiverkostojen ominaispiirteitä. Tarkentamista tehtiin pääsääntöisesti jokien ja järvien valuma-alueiden määrittämisessä. Järvien ja jokien kuvaukset perustuvat kansallisiin järvi- ja jokirekistereihin. Hydrologinen kuvaus on valtakunnallinen, joten mallia voidaan helposti soveltaa mihin tahansa Suomen vesistöön.

Raskasmetalleja päätyy vesistöihin luonnosta ja määritellyistä pistekuormittajista. Luonnollinen taustakuorma kalibroitiin VEMALA-mallissa valtakunnallisia pitoisuushavaintoja vasten. Pistekuormittajien osuus kuormituksesta saadaan VAHTI-tietokannasta. VAHTI-tietokannassa kuormitus ilmoitetaan 3–12 kuukauden kokonaiskuormituksena. Talvivaaran kaivokselle on lisäksi tiedossa arvioitu kuorma vuoden 2012 kipsisakka-altaan päästöstä, joka ei ole mukana VAHTI-tietokannassa.

Sinkki, nikkeli ja kupari simuloidaan liukoisina ja partikkelimaisina aineina. Sedimentoituvaa osuutta vaihtelee metallista riippuen, ja sedimentaatio- ja eroosioprosessit on linkitetty suspendoituneen kiinto-aineen simulointiin vesistöissä. Sinkin ja kuparin esiintymismuodon ennustamista varten bioligandimalli tarvitsee lähtötiedoiksi myös liuenneen orgaanisen hiilen (DOC), kalsiumpitoisuuden, ja pH:n joka lasketaan sähkönjohtavuudesta, sekä magnesiumin, natriumin, kokonaisfosforin (TP), hapen (O₂) ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) pitoisuuksista.

Raskasmetallien kulkeutumisen ja pidättymisen simuloinnin parantamiseksi VEMALA-malliin toteutettiin järvien kaksikerrosmalli, joka mahdollistaa tärkeän hydrologisen järvi-prosessin, sekoittumisen, simuloinnin. Sekoittumisen määrittävät lämpötila, tuuli sekä suolapitoisuus. Sekoittumisella tarkoitetaan järvien täyskiertoa keväällä ja syksyllä sekä aineiden diffuusiota kerrosten välillä termokliinin tai halokliinin vallitessa. Joissain tapauksissa suolapitoinen kaivosvesi voi keinotekoisesti luoda järveen halokliinin ja estää täyskierron. Mallissa järveen tuleva vesi voidaan ohjata pinta- tai pohjakerrokseen riippuen tulevan veden sähkönjohtavuudesta (EC). Jos tulevan veden EC on suurempi kuin pintaveden EC, tuleva vesi ohjataan pohjakerrokseen. EC luonnehtii veden kykyä johtaa sähkövirtaa ja sen suuruus riippuu veden sisältämien ionien ja positiivisesti varautuneiden partikkeleiden määrästä. VEMALA-mallissa EC on verrannollinen liuenneiden aineiden kokonaismäärään. Talvivaaran kaivokselta tärkeimmät varaukselliset, liuenneet aineet ovat mangaani, magnesium, natrium, kalsium sekä sulfaatti:

$$EC = 0.1 * 0.67 * ([Mn] + [Mg] + [Na] + [Ca] + [SO_4]) \quad (1)$$

jossa sähkönjohtavuuden (EC) yksikkö on mS m⁻¹, ja liuenneiden aineiden, mangaanin (Mn), magnesiumin (Mg), natriumin (Na), kalsiumin (Ca) sekä sulfaatin (SO₄) pitoisuudet ovat yksikössä mg L⁻¹.

Bioligandimalli PNEC Pro v6 vaatii syötteekseen raskasmetallien pitoisuuksien lisäksi muita parametreja (pH, DOC, kalsiumpitoisuus), jotka vaikuttavat raskasmetallien (bio)saatavuuteen vesiekosysteemeissä. VEMALA-mallissa käytetään yleensä luonnonvesien pH:lle laskentakaavaa, jonka muuttujia ovat TOC sekä kalsium-, magnesium-, natrium-, kalium- ja sulfaattipitoisuudet (Kortelainen ym., 1989), mutta tämä kaava ei soveltunut käytettäväksi Talvivaaran ja Pyhäsalmen alapuolisissa vesistöissä. Sovittamalla pH:n laskentaa Talvivaaran kaivoksen alapuolisen Lumijoki 4 havaintoaseman mittauksiin saatiin johdettua kaava pH:lle:

$$pH = 7.7 - 0.01231 * [Mg] - 0.00643 * [Na] + 0.008525 * EC - 0.07627 * [O_2] - 0.05991 * [TOC] + 0.029996 * [TP] \quad (2)$$

Pyhäsalmen kaivoksen alapuolisille vesistöille kaava on:

$$pH = 6.0 + 0.0058 * [TP] - 0.618 * [TN] + 0.067 * EC - 0.013 * [SO_4] \quad (3)$$

missä [Mg] on magnesiumipitoisuus mg L⁻¹, [Na] on natriumpitoisuus mg L⁻¹, EC on sähköjohtavuus mS m⁻¹, [O₂] on liukoisen hapen pitoisuus mg L⁻¹, [TOC] on orgaanisen kokonaishiilen pitoisuus mg L⁻¹ ja [TP] kokonaisfosforipitoisuus µg L⁻¹, [TN] on kokonaistyyppipitoisuus mg L⁻¹ ja [SO₄] sulfaattipitoisuus mg L⁻¹.

Raskasmetallien siirtofunktioita, jotka laskevat PNEC-pitoisuuksia, on alettu julkaista vasta viime vuosina (Verschoor ym., 2017). VEMALA-malliin on lisätty seuraavat siirtofunktiot, joiden avulla on mahdollista vertailla simuloituja raskasmetallipitoisuuksia arvioituun haitattomaan pitoisuuteen (PNEC) tai suurimpaan vaikutuksettomaan metallipitoisuuteen (HC5):

$$\text{Cu HC5} = 62.6 + 2.74 * [\text{DOC}] - 6.38 * \text{pH} - 0.23 * [\text{Ca}] \quad (\text{Verschoor ym., 2012}) \quad (4)$$

$$\text{Ni HC5} = 122.08 + 1.38 * [\text{DOC}] - 16.44 * \text{pH} + 0.12 * [\text{Ca}] \quad (\text{Verschoor ym., 2017}) \quad (5)$$

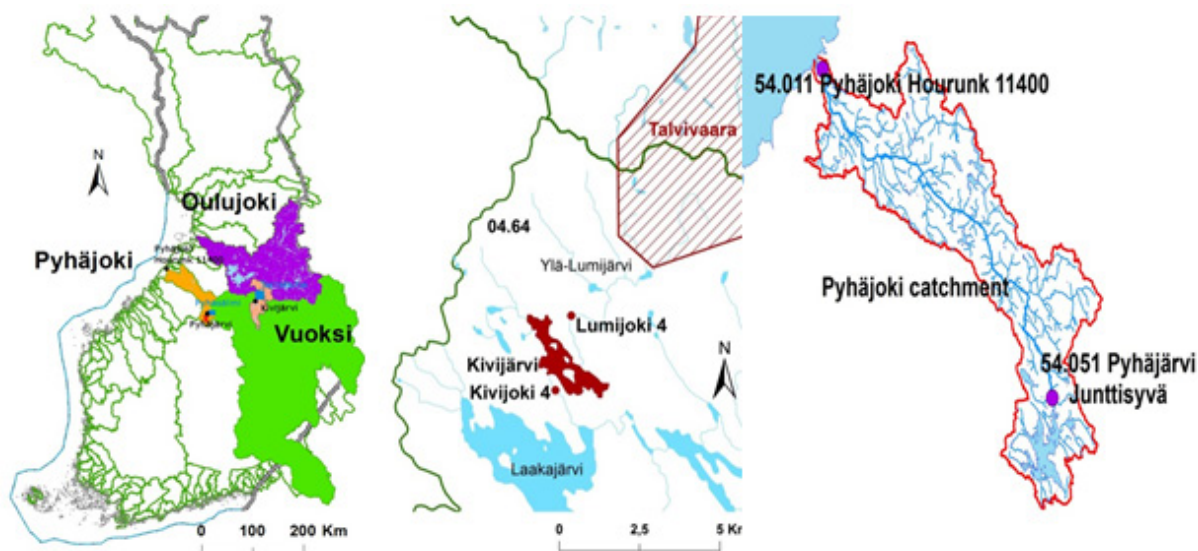
$$\text{Zn HC5} = -52.2 + 1.53 * [\text{DOC}] - 7.42 * \text{pH} + 0.06 * [\text{Ca}] \quad (\text{Verschoor ym., 2012}) \quad (6)$$

missä Cu HC5 on kuparin, Ni HC5 nikkelin ja Zn HC5 sinkin haitaton metallipitoisuus, [DOC] liuennut orgaaninen hiili ja [Ca] kalsiumpitoisuus.

Metallien HC5-pitoisuudet on esitetty VEMALA-mallin käyttöliittymässä yhdessä havaittujen ja simuloitujen pitoisuuksien kanssa, joten haitaton pitoisuus on saatavilla viiveettä ja vedenlaadun arviointi kaivoksen alapuolisissa vesistöissä on helppoa. Jos metallien pitoisuudet ovat lähellä haitattoman pitoisuuden rajaa, turvallisuuden arviointiin pitää käyttää myös asiantuntija-apua tai toista sopivampaa bioligandimallia kuten esimerkiksi BLM-mallia (Väänänen ym., 2018).

2.3 Raskasmetallien simulointi VEMALA-mallilla

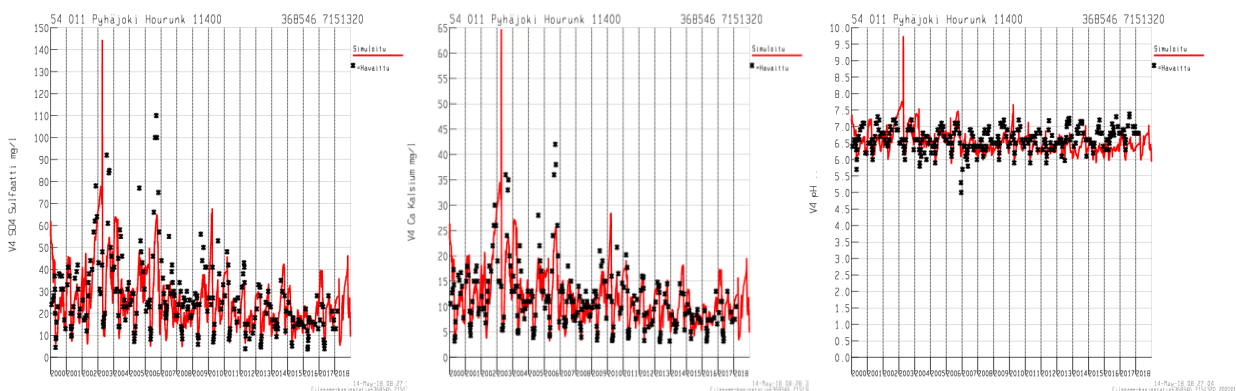
Kaivosvesien vaikutukset vesiekosysteemeissä ovat monimutkaisia ja vaativat monien muuttujien simulointia raskasmetalleista veden fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, jotka vaikuttavat olennaisesti aineiden kulkeutumiseen ja biologiseen saatavuuteen ja myrkyllisyyteen. VEMALA-malli mahdollistaa metallipitoisuuksien simuloinnin sekä myös monen muun muuttujan simuloinnin samanaikaisesti (sähköjohtavuus, pH, DOC, kalsium, kokonaisfosfori, kokonaistyyppi, happi, magnesium, natrium, sulfaatti ja mangaani), jotka vaikuttavat aineiden käyttäytymiseen ja haitallisuuteen vesiympäristössä. VEMALA-mallin kehitystyötä on testattu kahdella omaisuuksiltaan hyvin erilaisella kaivoksella (Kuva 3). Pyhäsalmen kaivos Pyhäjoella on syvin metallikaivos Euroopassa, sieltä on louhittu sinkkiä ja kuparia vuodesta 1962 asti. Kaivos on elinkaarensa ja käyttöikänsä loppupäässä, ja louhinnan on tarkoitus loppua vuonna 2019. Talvivaaran avolouhoskaivos lähellä Sotkamoaa aloitti sinkin, nikkelin ja kuparin louhinnan ja bioliuotukseen perustuvan metallien erottamisen vuonna 2008. Talvivaaran kaivos on tuotantonsa alkuvaiheessa, mutta sen historiaan mahtuu kaksi merkittävää kaivosvesien vahinkopäästöä kipsisakka-altaista, ensin marraskuussa 2012 ja uudelleen huhtikuussa 2013. Päästöjen sulfaatti- ja metallipäästöt olivat korkeita ja vaikuttivat alapuolisten vesistöjen vedenlaatuun (Leppänen ym., 2017). Alapuolisten vesistöjen suolaantuminen oli kuitenkin alkanut jo vuodesta 2010, jolloin järvet olivat osittain pysyvästi kerrostuneita sulfaatin ja natriumin vaikutuksesta. Lisäksi vedessä oli runsaasti mangaania (Kauppi ym. 2013). Nämä kaksi kaivosta tarjoavat mahdollisuuden testata VEMALA-mallia erilaisissa olosuhteissa: kaivoksen pitkän ajan vaikutukset vesiekosysteemeissä ja äkillisten vahinkopäästöjen akuutit vaikutukset sekä niistä toipuminen.



Kuva 3. Pyhäsalmen kaivoksen sijainti Pyhäjoen valuma-alueella. Talvivaaran kaivoksen sijainti Vuoksen vesistöissä. Lisäksi kuvissa on tärkeimmät havaintopisteet (Junttisyvän Pyhäjärvi, Pyhäjoki Hourunk 11400, Lumijoki 4 Kivijärvi ja Kivijoki 4), joita on käytetty VEMALA-mallissa.

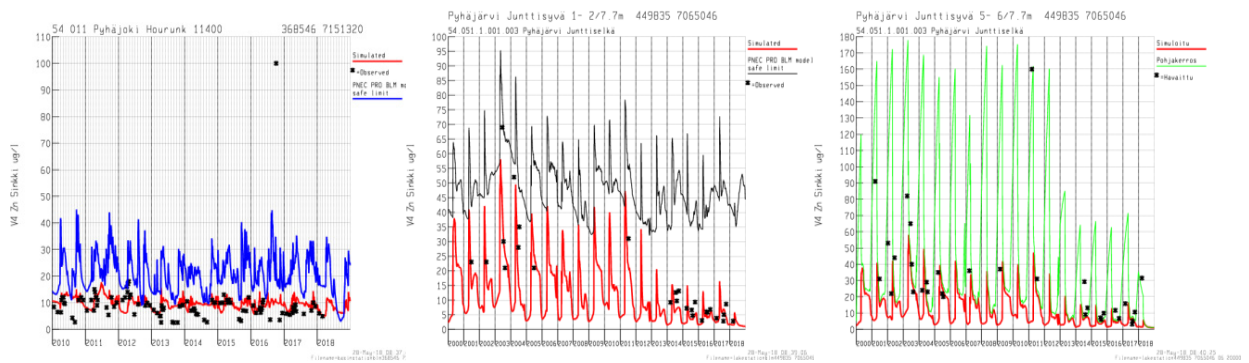
2.3.1 Pyhäsalmen kaivos

VEMALA-mallia ajettiin Pyhäjoen valuma-alueella käyttäen kaikkia saatavilla olevia tietoja Pyhäsalmen kaivoksen kuormituksesta. Tämän jälkeen taustakuormitus kalibroitiin koko vesistöalueelle. Sulfaatin ja kalsiumin pitoisuuksien sekä pH:n simulointi onnistui hyvin Pyhäjoen suulla - pitoisuuksien tasot ja huippujen ajankohdat vastaavat hyvin havaintoja (Kuva 4).



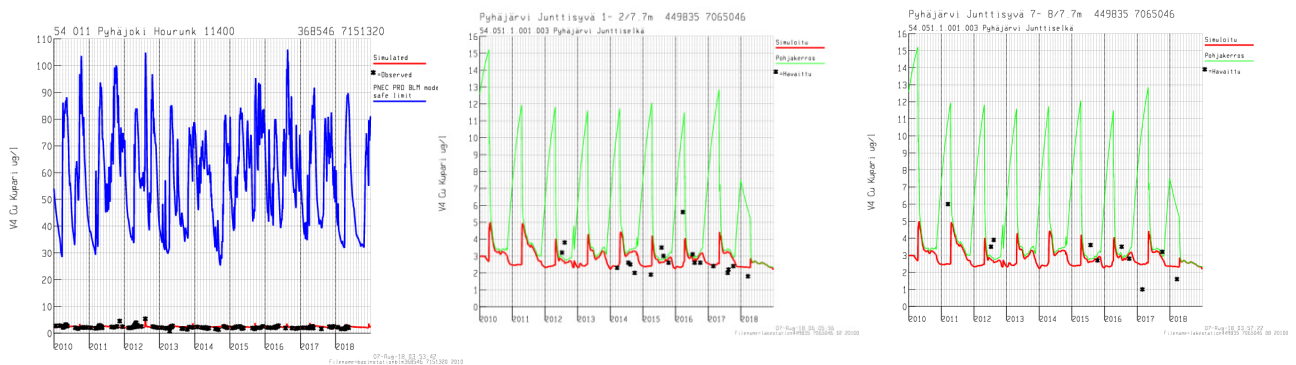
Kuva 4. Sulfaatti- ja kalsiumpitoisuudet sekä pH Pyhäjoen suulla (asema Hourunk 11400). Kuvassa havaintoarvot on merkitty mustilla pisteillä ja VEMALA-mallilla (v.4) simuloidut arvot punaisella viivalla.

Sinkin simuloinnissa (Kuva 5) malli arvioi hyvin sinkin keskimääräisen vuotuisen pitoisuuden Pyhäjoen suulla, mutta yliarvoi kesän sinkkipitoisuuksia. Tätä olisi mahdollista korjata lisäämällä sedimentoitumista pienten virtaamien jaksoilla. Sinkin simuloidut pitoisuudet Pyhäjärvestä vastaavat hyvin sekä päällystettävien alusveden havaintoja koko jakson 2000–2018 aikana. Mallin simuloimat sinkkipitoisuudet ovat lähellä haitattoman pitoisuuden arvoa Pyhäjärvestä kevättulvan ja Pyhäjoessa kevättulvan sekä syksyn suurten virtaamien aikaan. Näille ajankohdille olisi paikallaan tehdä asiantuntijaselvitys, jotta sinkin myrkyllisyyttä voitaisiin arvioida paremmin Pyhäjoen valuma-alueella.



Kuva 5. Sinkkipitoisuudet Pyhäjoen suulla (asema Hourunk 11400). Kuvassa havaintoarvot on merkitty mustilla pisteillä, VEMALA-mallilla (v.4) simuloidut arvot punaisella ja vihreällä viivalla ja PNEC Pro v6 simuloidut haitattomuuden raja-arvot sinisellä ja mustalla viivalla.

Kuparin pitoisuuden simuloinnit VEMALA-mallissa vastaavat hyvin havaintoja sekä Pyhäjärven että Pyhäjoen alajuoksulla (Kuva 6). Kuparin haitaton pitoisuus jaksolla 2000–2018 on paljon suurempi kuin simuloidut tai havaitut pitoisuudet Pyhäjoessa. Tämä tarkoittaa, että VEMALA-mallin simulointien mukaan Pyhäsalmen kaivoksesta vapautuva kupari ei aiheuta haitallista myrkyllisyyttä Pyhäjoessa.



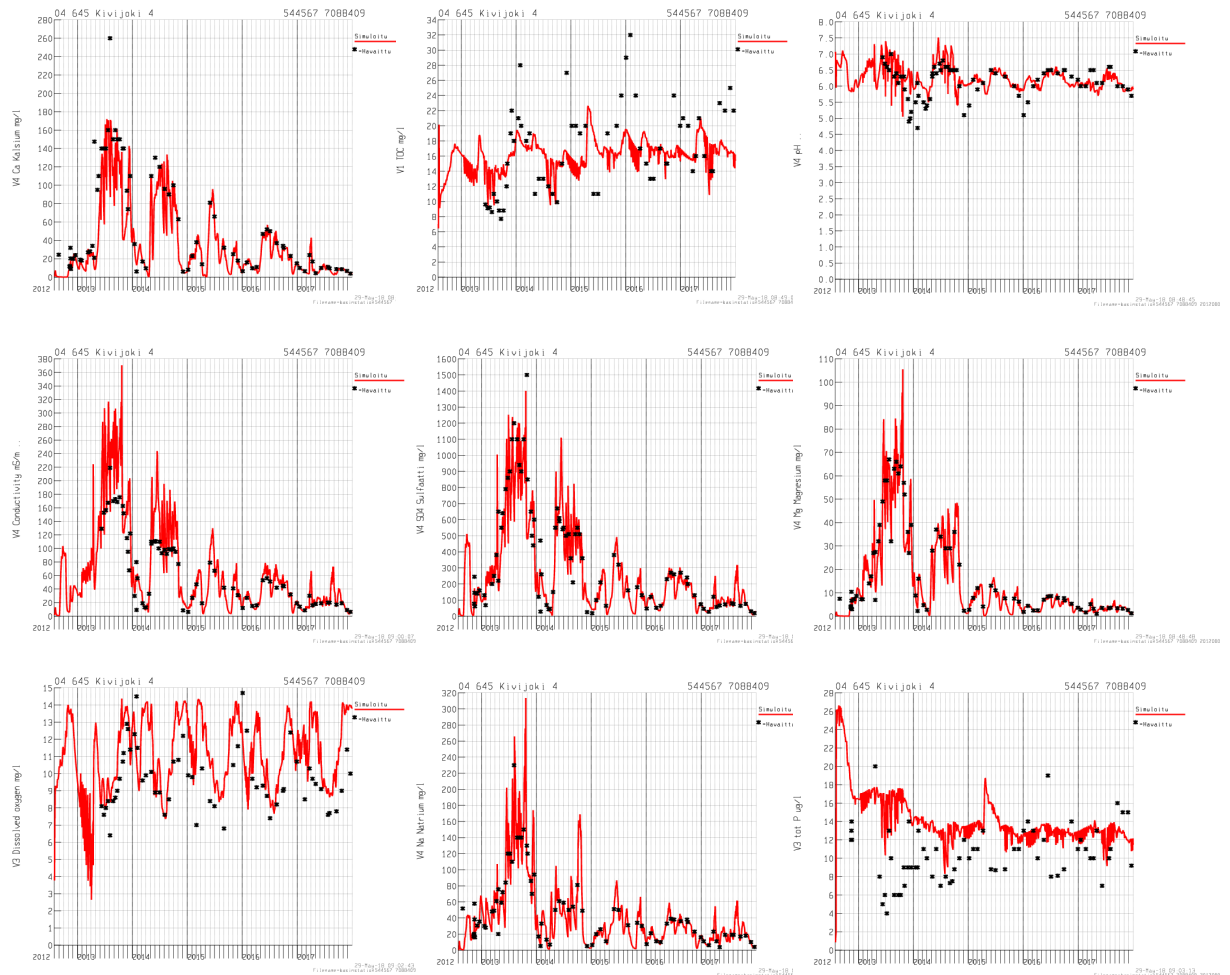
Kuva 6. Kuparipitoisuudet Pyhäjoen suulla (asema Hourunk 11400). Kuvassa havaintoarvot on merkitty mustilla pisteillä, VEMALA-mallilla (v.4) simuloidut arvot punaisella (jokipisteet ja Pyhäjärven pintakerros) ja vihreällä (Pyhäjärven pohjakerros) viivalla ja PNEC Pro v6 simuloidut haitattomuuden raja-arvot sinisellä ja mustalla viivalla..

2.3.2. Talvivaaran kaivos

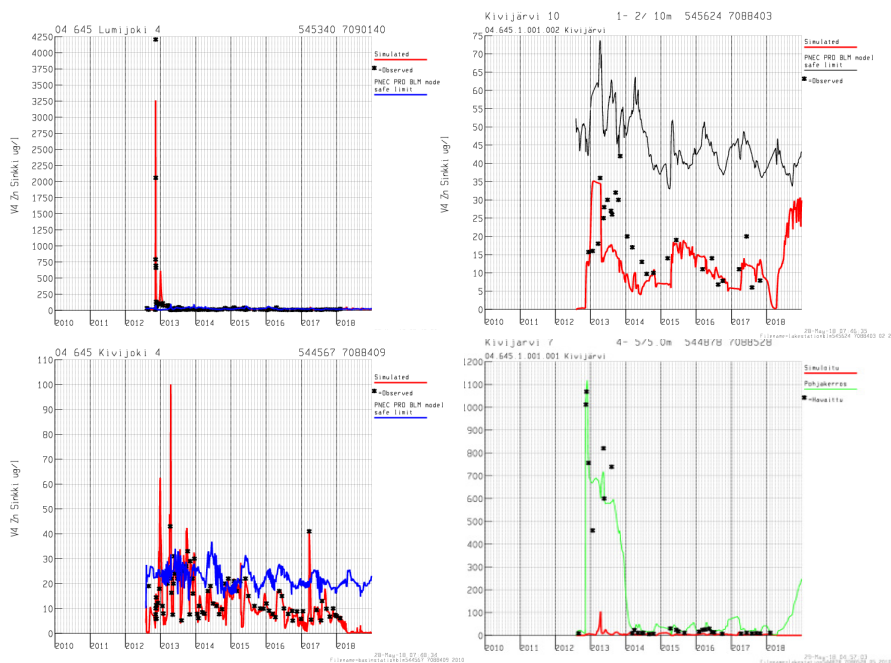
Talvivaaran kaivoksen simulointi keskittyy kahteen äkilliseen päästöön (marraskuussa 2012 ja huhtikuussa 2013) sekä niiden jälkeiseen vesiekosysteemien toipumisen aikaan. Vedenlaatua simuloidaan Vuoksen vesistön Lumijoessa, Kivijärven pinta- ja pohjakerros sekä Kivijoessa (Kuvat 7-10). Simuloinneissa on mukana VAHTI-tietokannasta sekä julkaisusta (Kauppi ym., 2013) saatavilla olleet tiedot Talvivaaran kaivoksen kuormituksesta. Taustakuormitus on kalibroitu jäännösterminä koko Kivijärven valuma-alueelle. Kalsiumin (Ca), orgaanisen kokonaishiilen (TOC), sulfaatin (SO₄), magnesiumin (Mg), liuenneen hapen (O₂), natriumin (Na) ja kokonaisfosforin (TP) simuloidut pitoisuudet sekä simuloitu pH ja sähkönjohtavuus vastaavat jaksolla 2000–2017 kohtalaisen hyvin Kivijärven luusuan havaintoja (Kivijoki 4) pitoisuustasoiltaan sekä huippupitoisuuksien ajoituksen osalta. Näiden simulointien pohjalta on mahdollista tehdä luotettavia simulointeja haitattomien pitoisuuksien raja-arvoista PNEC Pro -mallilla.

VEMALA-mallilla simuloidut sinkkipitoisuudet (Kuva 8) vastaavat hyvin havaintoja kaikissa havaintokohteissa (Lumijoki4, Kivijoki4, Kivijärvi pinta- ja pohjakerros). Vuosien 2012 ja 2013 vahinkopäästöjen vaikutus on selvästi nähtävissä pitoisuuksina, jotka ovat moninkertaisia suhteessa PNEC Pro v6

mallilla laskettuihin haitattoman pitoisuuden arvoihin (sininen viiva kuvissa 5) erityisesti Lumijoessa mutta myös Kivijoessa. Kivijärven ja Kivijoen sinkkipitoisuudet tasaantuvat vuoden 2014 aikana tasolle, joka on lähellä tai jopa hieman alle haitattoman pitoisuuden arvon. Tästä huolimatta pitoisuus on kuitenkin koholla ja aiheuttaa huolta useana vuotena päästötapahtumien jälkeen.

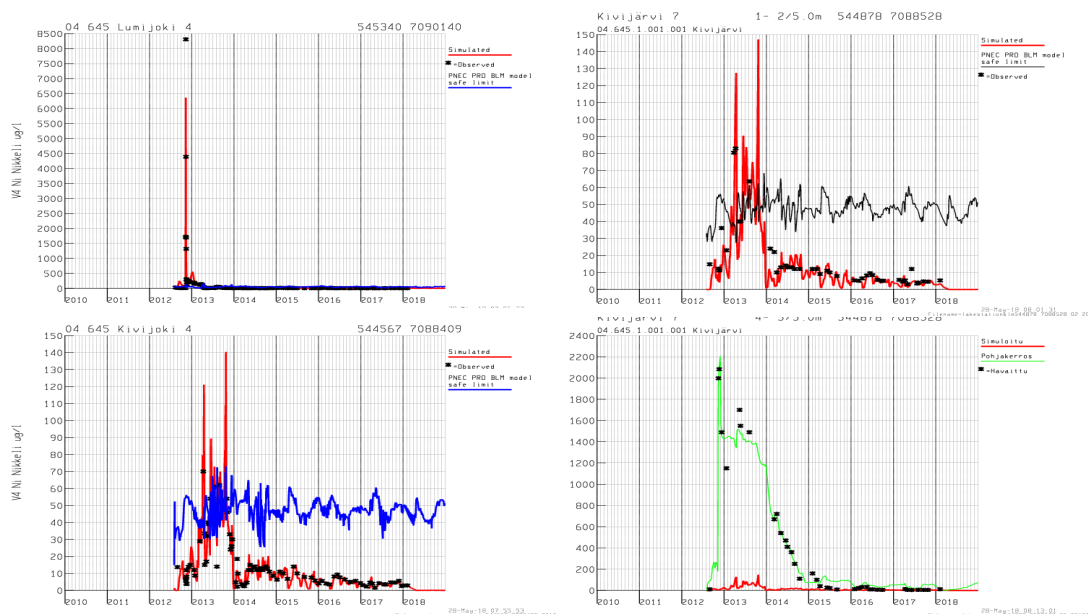


Kuva 7. Kalsium- (Ca), orgaaninen kokonaishiili- (TOC), sulfaatti- (SO₄), magnesium- (Mg), liuennut happi- (O), natrium- (Na) ja kokonaisfosforipitoisuudet (TP), sekä pH ja sähkönjohtavuus (EC) Kivijärven luusuassa (Kivijoki 4). Kuvassa jaksolle 2012-2017 havaintoarvot on merkitty mustilla pisteillä, VEMALA-mallin v.4 simuloidut arvot punaisella viivalla ja PNEC Pro v6 simuloidut haitattomuuden raja-arvot sinisellä ja mustalla viivalla.



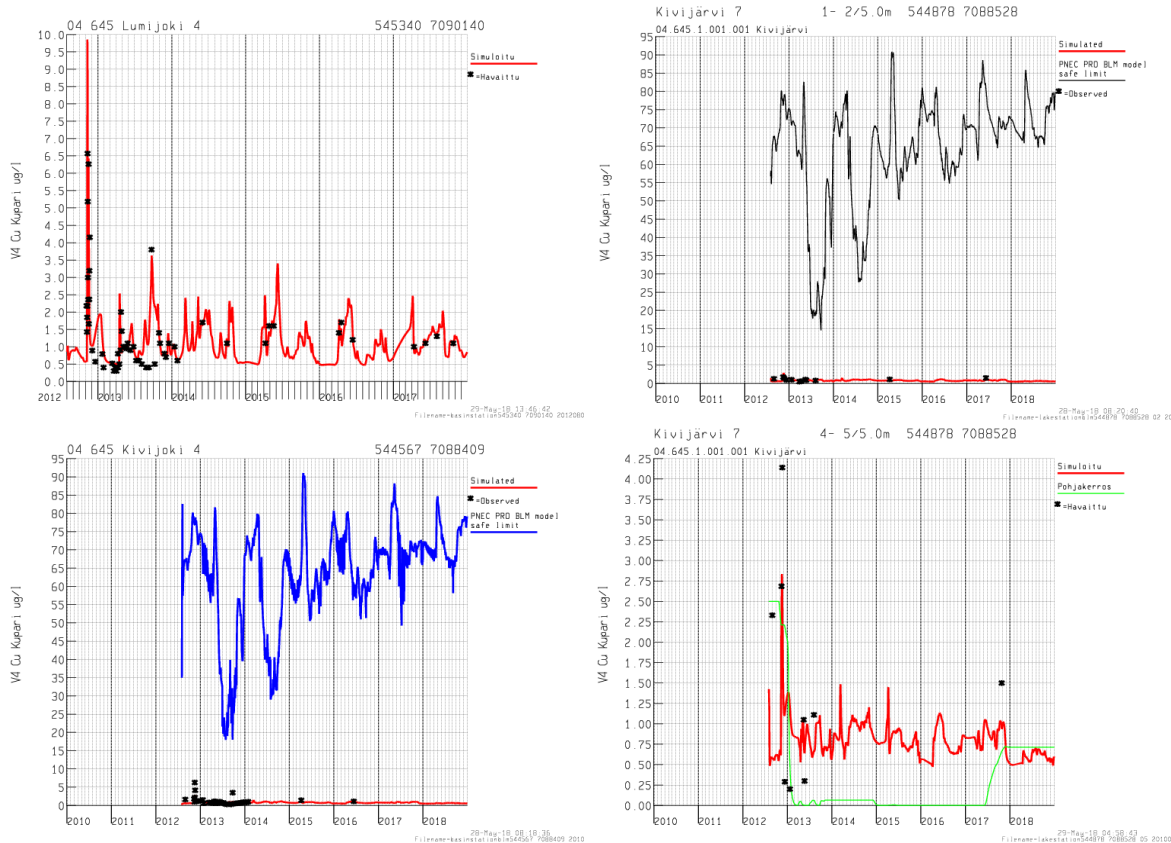
Kuva 8. Sinkkipitoisuus (Zn) Kivijärven sisääntulossa (Lumijoki 4), luusuassa (Kivijoki 4) ja Kivijärven pinta- ja pohjakerroksissa. Kuvassa jaksolle 2012-2017 havaintoarvot on merkitty mustilla pisteillä, VEMALA-mallin v.4 simuloidut arvot punaisella viivalla (jokipisteet ja Kivijärven pintakerros) ja PNEC Pro v6 -simuloidut haitattoman pitoisuuden arvot sinisellä (Lumijoki, Kivijoki) ja mustalla viivalla (Kivijärvi pintakerros).

Myös simuloidut nikkelipitoisuudet (kuva 9) vastaavat hyvin havaintoja kaikissa havaintopisteissä (Lumijoki4, Kivijoki4, Kivijärvi pinta- ja pohjakerros). Vuosien 2012 ja 2013 vahinkopäästöjen vaikutukset näkyvät selvästi moninkertaisina pitoisuuksina verrattuna PNEC Pro v6 mallilla määritettyyn haitattomaan pitoisuuteen (sininen ja musta viiva kuvassa), erityisesti Lumijoessa, mutta myös Kivijoessa ja Kivijärvessä. Kivijärven ja Kivijoen nikkelpitoisuudet tasaantuvat vuoden 2014 aikana alle haitattoman pitoisuuden arvon, joka viittaa suhteellisen nopeaan vesiekosysteemin toipumiseen.



Kuva 9. Nikkelipitoisuus (Ni) Kivijärven sisääntulossa (Lumijoki 4), luusuassa (Kivijoki 4) ja Kivijärven pinta- ja pohjakerroksissa. Kuvassa havaintoarvot on merkitty mustilla pisteillä, VEMALA -mallin v.4 simuloidut arvot punaisella (jokipisteet ja Kivijärven pintakerros) ja vihreällä (Kivijärven pohjakerros) viivalla sekä PNEC Pro v6 simuloidut haitattoman pitoisuuden arvot sinisellä (Lumijoki, Kivijoki) ja mustalla viivalla (Kivijärvi pintakerros).

VEMALA-mallin simuloimat kuparipitoisuudet (kuva 10) vastaavat todella hyvin kaikkien havaintopisteiden (Lumijoki4, Kivijoki4, Kivijärvi pinta- ja pohjakerros) havaintoja. Vuosien 2012 ja 2013 vahinkopäästöjen vaikutukset ovat huomattavasti pienempiä kuparin osalta kuin sinkin ja nikkelin – kuparin pitoisuudet jäävät selvästi PNEC Pro v6 -mallilla lasketun haitattoman pitoisuuden arvon alle. Kuparipitoisuuden arvot eivät vaikuta olleen haitallisia tai myrkyllisiä kaivoksen alapuolisten vesistöjen ekosysteemeille.

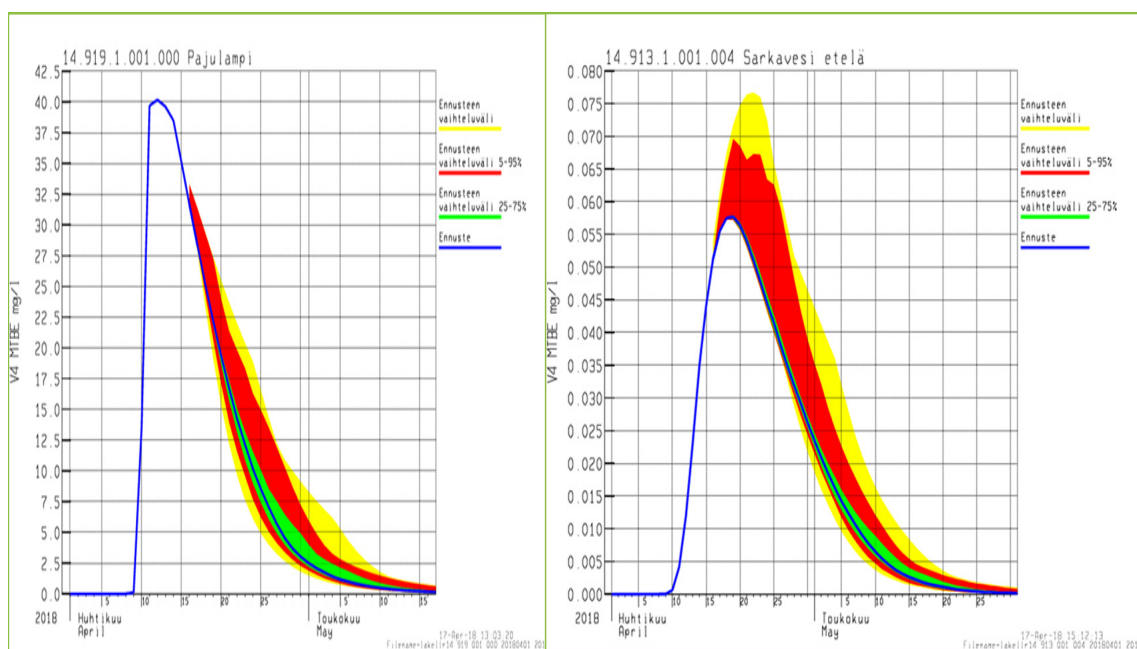


Kuva 10: Kuparipitoisuus (Ni) Kivijärven sisääntulossa (Lumijoki 4), luusuassa (Kivijoki 4) ja Kivijärven pinta- ja pohjakerroksissa. Kuvassa havaintoarvot on merkitty mustilla pisteillä, VEMALA-mallilla (v.4) simuloitujen arvot punaisella (jokipisteet ja Kivijärven pintakerros) ja vihreällä (Kivijärven pohjakerros) viivalla sekä PNEC Pro v6 -simuloitujen haitattoman pitoisuuden arvot sinisellä (Lumijoki, Kivijoki) ja mustalla viivalla (Kivijärvi pintakerros).

2.4. VEMALA-mallin ennusteet

VEMALA-malliin toteutettiin osio, jolla voidaan tehdä reaaliaikainen kulkeutumisennuste. Tämä osio käyttää lähtötietoina reaaliaikaisia säätietoja, sadetutkatietoja ja sääennustetta. Käytössä on 50 kpl 14 vrk ECMWF sääennusteita (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts). Näiden avulla pystytään kuvaamaan sääennusteen epävarmuuden aiheuttamaa vaihtelua vesimäärä- ja kulkeutumisennusteeseen. Ennuste voidaan tehdä maksimissaan 12 kk jaksolle eteenpäin niin, että sääennustetta jatketaan klimatologialla. Tämä tarkoittaa, että käytetään aikaisempien vuosien havaittuja sääarvoja ennustejaksolla. VEMALA-mallin ennusteessa käytetään vuosien 1961–2010 säähavaintoja.

Kuvassa 11 on esimerkki VEMALA-mallin kulkeutumisennusteesta. Ennuste simuloidaan edellä kuvattulla tavalla 50 erilaisella sääsyötteellä. Näin saadaan kuvattua tulevan sään aiheuttama epävarmuus kulkeutumisessa ja pitoisuuksissa järvissä ja uomissa. Ennuste esitetään siten, että näistä 50 ennusteesta lasketaan päivittäinen mediaani (kuvissa sininen käyrä) ja vaihteluväli eri prosenttiarvoilla.



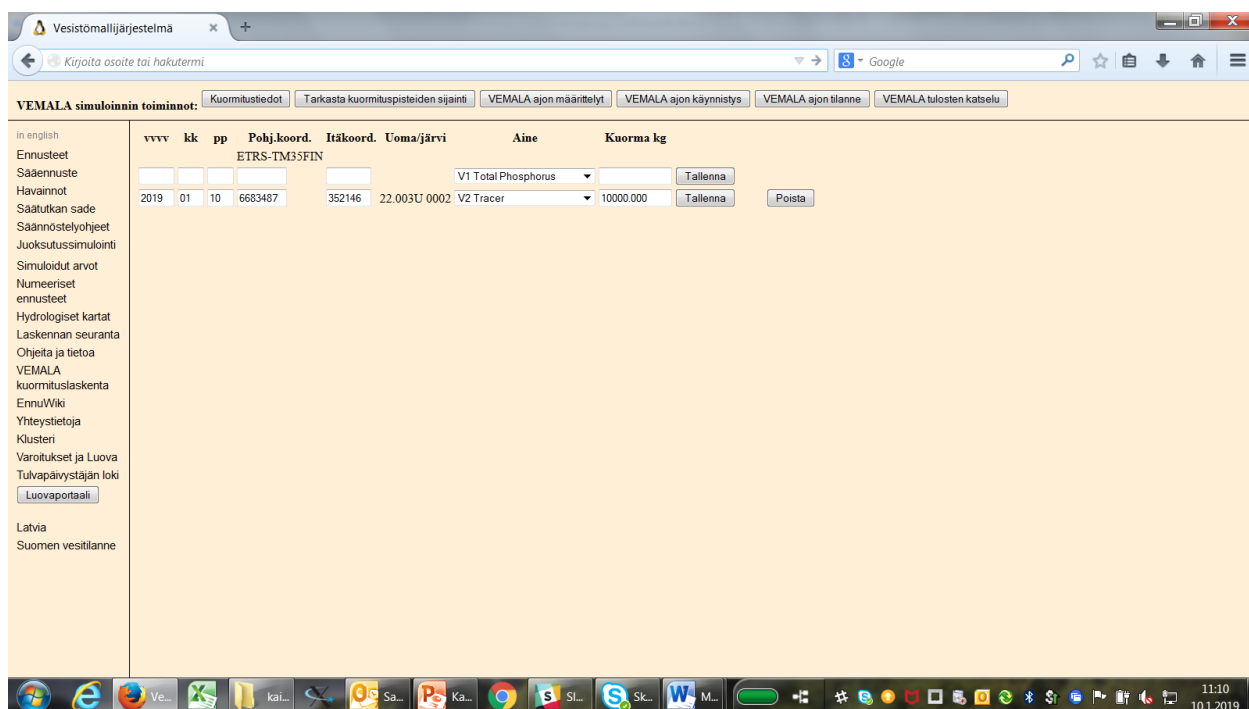
Kuva 11. 16.4.2018 tehty ennuste Mäntyharjun MTB päästön kulkeutumisesta.

VEMALA-mallin lähtötiedot, kuten säähavainnot, sääennuste ja vedenkorkeushavainnot päivitetään automaattisesti päivittäin. Lisäksi myös VEMALA-malli simuloidaan päivittäin. Näin se on reaaliaikaisessa valmiudessa simuloimaan kulkeutumista onnettomuustilanteissa.

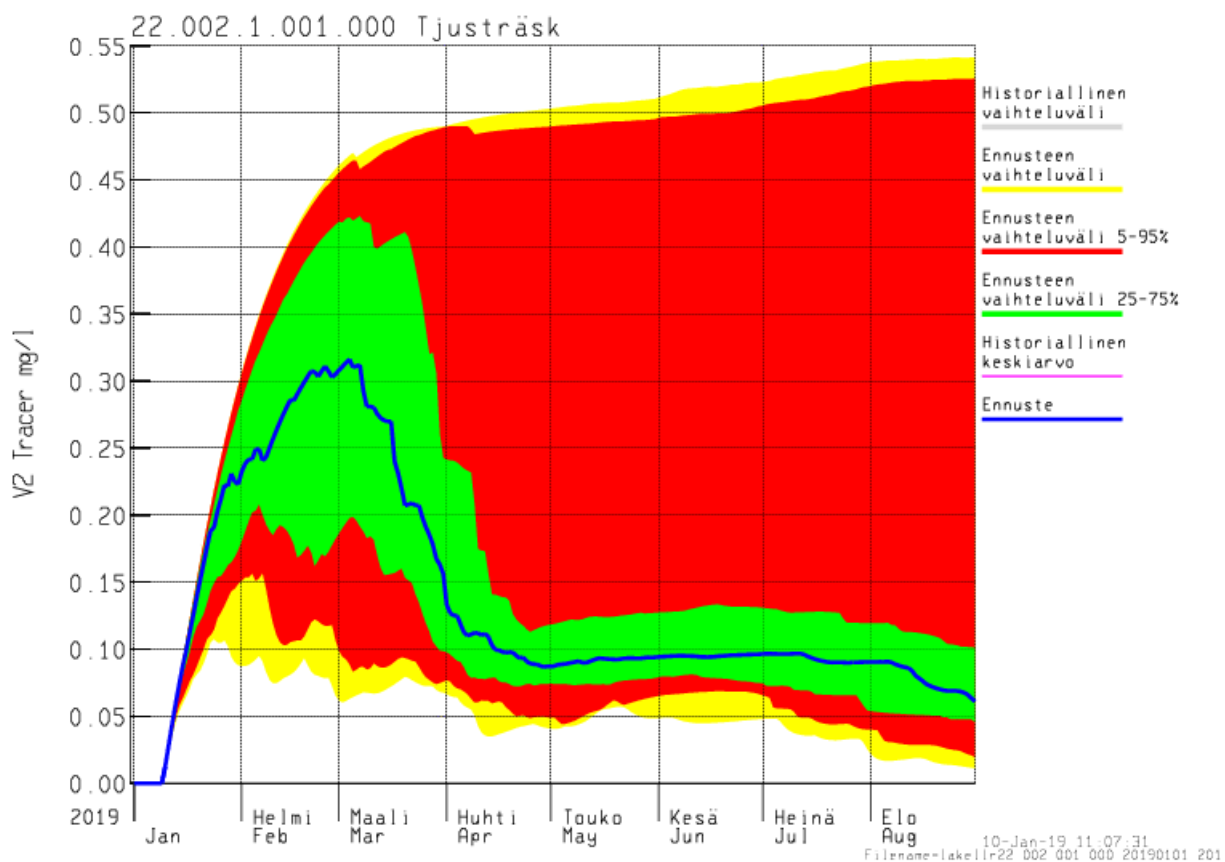
VEMALA-malliin on kuvattu vesistön kriittisistä paikoista vedenottamot. Tehtäessä ennustetta pystytään tarkastelemaan suoraan ennustettua pitoisuutta ja kulkeutumisaikaa vedenottamolle. Vedenottamoiden sijaintitiedot ovat kuitenkin ei-julkisia ja siksi niiden tietojen katselu on sallittu vain määrittelyille käyttäjille.

Automaattisen ennusteen lisäksi VEMALA-malliin toteutettiin osio, jossa käyttäjä voi simuloida itse ennusteen. Tämän osion käyttöliittymässä (Kuva 12) määritellään päästön koordinaatit, aine, määrä ja aika. Lisäksi voidaan määritellä VEMALA-mallin ajon parametreja, kuten simuloitava jakso. Tämän jälkeen liittymässä käynnistetään VEMALA-mallin ajo, ja ajon valmistuttua päästään tarkastelemaan tuloksia kaikissa päästön alapuolisen vesistön uomissa ja järvissä. Kuvan 12 esimerkissä on määritelty merkkiaineen päästön 10 000 kg Siuntionjoelle. Käyttöliittymä kertoo, että määritellyt koordinaatit sijaitsevat VEMALA-mallin uoman 22.003U0002 valuma-alueella. Kuvassa 13 on ennuste tämän merkkiaineen aiheuttamasta pitoisuudesta Tjusträskissä.

Käyttöliittymän kautta ajettava ennuste on käyttökelpoisiin pienillä vesistöillä. Esimerkiksi Siuntionjoen ennuste valmistuu noin 3 minuutin ajoajalla. Suurten vesistöjen ajoajat ovat huomattavasti pidempiä. Esimerkiksi kulkeutumisen laskenta Vuoksen tai Kymijoen vesistöissä koko vesistön läpi vaatii yli 10 h laskenta-ajan.



Kuva 12. VEMALA-mallin käyttöliittymä



Kuva 13. Merkkiaineen ennustettu pitoisuus esimerkkiennusteessa.

2.5. Karttatyökalu

KaiHali -hankkeen yhteydessä tehtiin interaktiivinen selainpohjainen työkalu, jolla voidaan visualisoida päästöjen kulkeutumista ja laimenemista joki-järviverkossa. Kun käyttäjä klikkaa haluamaansa kohtaa missä tahansa Suomessa ja syöttää sovellukselle päästön suuruuden, niin sovellus näyttää miten pitoisuudet laimenevat ajan funktiona alajuoksulle päin mentäessä.

Sovellus saa lähtödatansa VEMALA-mallin päälle rakennetusta tietokannasta. Tietokantaan on viety geometrioina jokainen VEMALA-mallin valuma-alue sekä uoma-järviverkon osa ja uoma-järviverkon osiin liittyviä attribuutteja. Tietokannan päälle on asennettu geospatiaalisen tiedon jakamiseen tarkoitettu palvelinohjelmisto GeoServer, joka mahdollistaa kommunikoinnin selaimen ja tietokannan välillä. Sovelluksen karttakomponentit on ohjelmoitu Openlayers-kirjastolla.

Pitoisuuksien laimenemisessa laskeminen on yksinkertaistettu ja siinä oletetaan että päästöt sekoittuvat välittömästi vesimuodostelmaan.

Laskennassa tarkastellaan esimerkiksi kolmea vesimuodostumaa, A, B ja C:

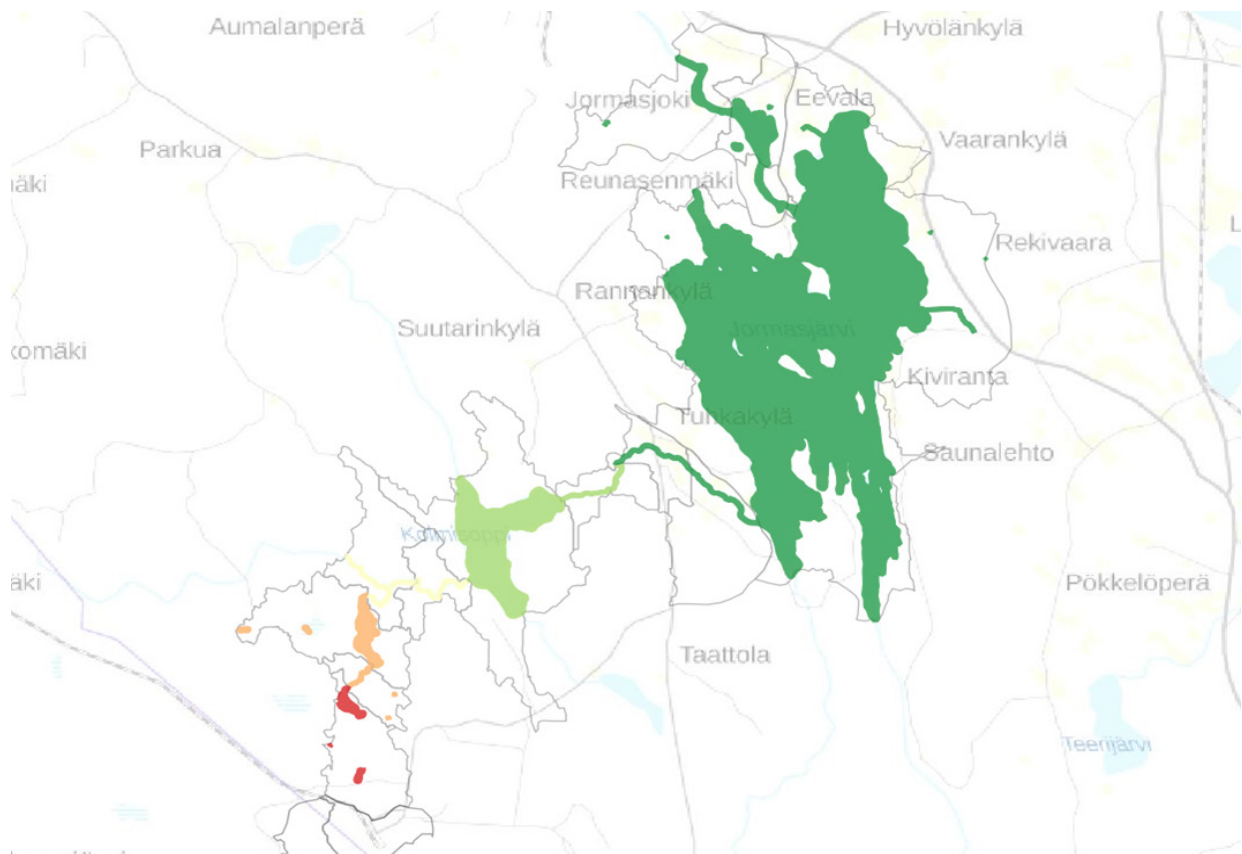
Päästö P kg, tilavuudet A_{vol}, B_{vol}, C_{vol}, virtaamat A_q, B_q, C_q, pitoisuudet A_{pit}, B_{pit}, C_{pit} ja kuorma A_{sta} B:hen on A_k sekä vastaavasti B_k ja C_k. A_{pit} alussa on P/A_{vol}. 1. päivänä:

- a) A:sta B:hen menevä kuorma on $A_k = A_q * A_{pit}$,
- b) päivitetään A:n pitoisuus $A_{pit} = A_{pit} - (A_{pit} * A_{vol} - A_k) / A_{vol}$
- c) lisätään A:sta tuleva kuorma B:hen $B_{pit} = B_{pit} + (A_k + B_{pit} * B_{vol}) / B_{vol}$
- d) B:stä C:hen menevä kuorma on $B_k = B_q * B_{pit}$
- e) päivitetään B:n pitoisuus $B_{pit} = B_{pit} - (B_{pit} * B_{vol} - B_k) / B_{vol}$
- f) lisätään B:stä tuleva kuorma C:hen $C_{pit} = C_{pit} + (B_k + C_{pit} * C_{vol}) / C_{vol}$
- g) C:stä pois menevä kuorma on $C_k = C_q * C_{pit}$, päivitetään C:n pitoisuus $C_{pit} = C_{pit} - (C_{pit} * C_{vol} - C_k) / C_{vol}$

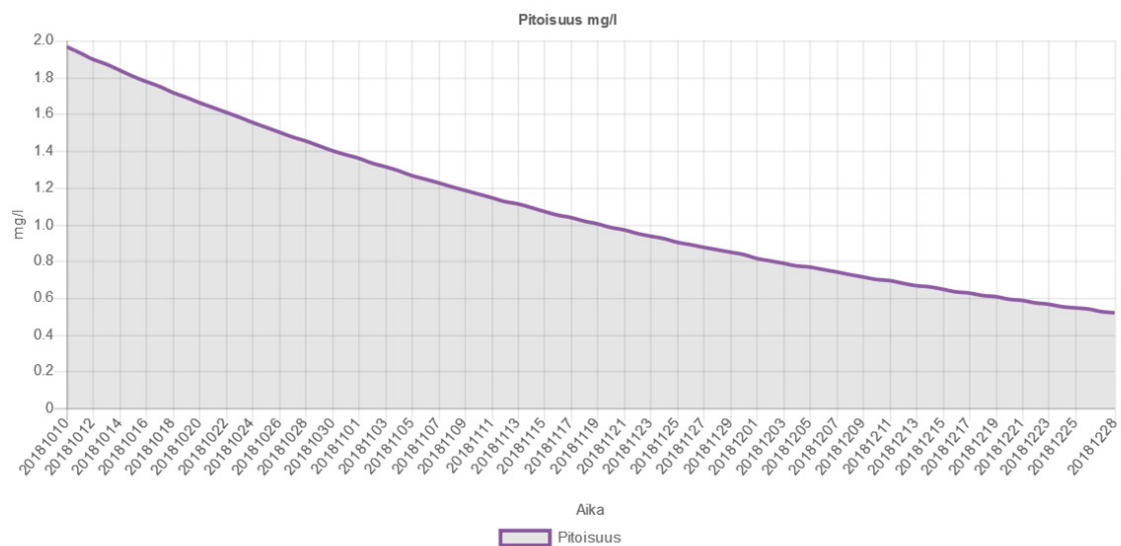
Samoin toimitaan muinakin päivinä.

Sovellus visualisoi maksimipitoisuuden kussakin vesimuodostelmassa väriskaalamalla vesimuodostelmat ja kun käyttäjä klikkaa jotakin vesimuodostelmaa, niin pitoisuus esitetään graafina ajan funktiona kyseisessä vesimuodostelmassa (kuvat 14 ja 15).

Sovellus on vapaasti käytettävissä VEMALA-mallin sertifikaattiasiakkaille ja SYKE:n sisäverkossa. Mäntyharjun MTBE-vuodosta tehtiin VEMALA-mallin tulosten perusteella erillinen sovellus, jossa mallinnettiin päästöjen kulkeutuminen vesimuodostelmissa. Tämä sovellus löytyy myös VEMALA-mallin sivuilta.



Kuva 14. Kaivospäästöjen kulkeutumisen selainpohjaisen työkalun näkymä. Kuvassa maksimipitoisuudet Oulujoen suuntaan Talvivaaran kaivosalueelta pois päin.



Kuva 15. Pitoisuus ajan funktiona vesimuodostelmassa, laskettuna selainpohjaisella työkalulla (kuva 14).

2.6. Johtopäätökset

KaiHali -hankkeen tavoitteena oli luoda uusia arviointimenetelmiä kaivosvesien hallintaan. VEMALA-mallia kehitettiin siten, että sillä pystytään paremmin simuloimaan kaivostoiminnan vaikutuksia alapuolisten vesistöjen vedenlaatuun. Aineiden biologisen saatavuuden tai myrkyllisyyden arvioimista varten VEMALA-malliin yhdistettiin PNEC Pro v6 -mallin (Vershoor ym., 2017) siirtofunktiot, joilla voidaan reaaliajassa simuloida sinkin, nikkelin ja kuparin haitatonta pitoisuutta. Siirtofunktiot tarvitsevat lähtötiedokseen useamman suuren (kalsium, orgaaninen kokonaishiili, sulfaatti, magnesium, liuennut happi, natrium, kokonaisfosfori, pH ja sänkönjohtavuus). Puuttuvat suureet lisättiin VEMALA-mallin laskentaan.

VEMALA-malli osoittautui tärkeäksi työkaluksi, jolla voidaan arvioida kaivosvesipäästöjen vaikutuksia vastaanottavien vesistöjen ekosysteemeissä. Mallin soveltaminen kahdelle problematiikaltaan erilaiselle kaivosalueelle kertoo mallin monikäyttöisyydestä erilaisissa tilanteissa. Parannellulla VEMALA-mallilla simuloitiin onnistuneesti kaivosten alapuolisten vesistöjen raskasmetallipitoisuuksia ja samaan aikaan pystyttiin simuloimaan suurinta vaikutusetonta pitoisuutta metalleille (HC5s), ja vertailemaan näitä helposti keskenään. Molempien kaivosten alapuolisissa vesistöissä kuparipitoisuudet ovat arvioitua haitattoman pitoisuuden alapuolella koko simulointijakson ajan. Sinkkipitoisuudet taas ovat lähellä arvioitua haitattomuuden raja-arvoa niin Talvivaaran vahinkopäästön jälkeen kuin Pyhäjoessa suurten virtaamien aikaan keväällä ja syksylläkin. Nikkelipitoisuudet olivat huolestuttavia Kivijoen vuoden 2012 päästön jälkeen, mutta palautuivat vuoteen 2014 mennessä arvioitua haitattoman pitoisuuden alapuolelle. VEMALA-mallilla voidaan arvioida palautumisen aikajännettä kaivoksen alapuolisessa vesistössä.

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että VEMALA-työkalu tuottaa ajantasaista informaatiota tavanomaisten kaivosjätevesien tai poikkeuksellisten päästöjen vaikutuksista nykyisissä ja ennustetuissa vesitilanteissa. Tämä mahdollistaa myös tavanomaisten kaivosvesien purkamisen tarkemman säännöstelyn vesitilanteen mukaan siten, että haittavaikutukset minimoidaan. Työkalulla voidaan tarkastella myös hankalimpia ajanjaksoja kuten kevättä ja syksyä. On myös mahdollista tarjota yleisölle ajantasainen ja jatkuva ennuste kaivosvesien vaikutuksesta vesistöissä, eli kertoa vedenlaatuun muuttuvien (metallipitoisuudet, happipitoisuus, pH) suuruudet tarkasteluhetkellä, sekä niiden arvioitua pitoisuudet ilman kaivosta. Tämä tieto voisi auttaa korjaamaan vääriä käsityksiä kaivosten vesistövaikutuksista. Mallilla voidaan arvioida myös luontaisen puhdistumisen nopeutta äkillisen päästön jälkeen ja arvioida reaaliaikaisesti myös muiden haitallisten aineiden kulkeutumista ja vaikutuksia (esim. teollisuuden jätevedet tai haitallisten aineiden onnettomuudet).

Simulointeja on perinteisesti toteutettu mallinnusryhmän asiantuntijoiden toimesta, mutta kehitystyössä on myös pyritty laajentamaan työkalujen käyttöä suuremmalle käyttäjäryhmälle. VEMALA-mallin käyttöliittymään toteutettiin kaksi simulointiympäristöä (VEMALA-mallin käyttöliittymä ja uusi interaktiivinen, selainpohjainen karttatyökalu), joilla käyttäjä voi simuloida itse ennusteen haluamallaan kuormituksella.

Tulevaisuudessa VEMALA-malliin olisi hyvä integroida uusia bioligandimalleja sitä mukaa kun niitä tulee saataville. Tässä työssä käytetty PNEC Pro v6 -malli ei ole EU:n laatustandardien mukainen. Tämän vuoksi tilanteissa, joissa simuloitu pitoisuus on lähellä haitattoman pitoisuuden raja-arvoa, arvio toisesta, aineelle spesifistä BLM-mallista olisi erittäin tarpeellinen. VEMALA-malliin voitaisiin tulevaisuudessa integroida esimerkiksi Iso-Britanniassa käytössä oleva M-BAT-malli (Bioavailability assessment tool, Merrington and Peters, 2012).

VEMALA-mallia sovelletaan kaikkiin Suomen vesistöihin ja sen vuoksi järvien laskenta on yritetty pitää mahdollisimman yksinkertaisena. Suurissa kaivosvesipäästöissä tarvitaan kuitenkin tarkempia kuvauksia aineiden sekoittumisesta järvissä. Konseptuaalisen järvimallin (kaksi kerrosta) toiminnassa on muutamia rajoitteita eikä kerrostumista osata aina ennustaa. Fysikaalisemman, energiataseen laskentaan perustuvan MyLake-mallin integrointi osaksi VEMALA-mallin laskentaa parantaisi kerrostumisen ja sekoittumisen simulointia. Vielä pidemmälle ajateltuna, 3D-malli (esim. COHERENS) parantaisi edelleen VEMALA-mallin sekoittumiskerroksen tarkempaa simulointia.

LÄHTEET

- Huttunen, I., Huttunen, M., Piirainen, V., Korppoo, M., Lepistö, A., Räike, A., Tattari, S., Vehviläinen, B., 2016. A national scale nutrient loading model for Finnish watersheds – VEMALA. *Environ. Modell. Assess.* 21 (1), 83–109.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10666-015-9470-6>
- Kauppi S., Mannio J., Hellsten S., Nystén T., Jouttijärvi T., Huttunen M., Ekholm P., Tuominen S., Porvari P., Karjalainen A., Sara-Aho T., Saukkoriipi J., Maunula M., 2013. Arvio Terrafame Talvivaaran kaivoksen kipsisakka–altaan vuodon haittoista ja riskeistä vesiympäristölle. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2013. 1–93 (Suomen Ympäristökeskus, 2013).
- Korppoo M., Huttunen M., Huttunen I., Piirainen V., Vehviläinen B., 2017. Simulation of bioavailable phosphorus and nitrogen loading in an agricultural river basin in Finland using VEMALA v.3. *Journal of Hydrology* 549 (2017) 363–373.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.050>
- Leppänen J.J., Weckström J. & Korhola A., 2017. Multiple mining impacts induce widespread changes in ecosystem dynamics in a boreal lake *SCiEntific REPOrTS* | 7: 10581 | DOI:10.1038/s41598-017-11421-8
- Merrington G, Peters A, 2012. UKTAG River & Lake Assessment Method Specific Pollutants (Metals)
Metal Bioavailability Assessment Tool (M-BAT). Water Framework Directive - United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UKTAG).
- Verschoor A.J., Vink J.P.M. and Vijver M.G. 2012. Simplification of Biotic Ligand Models of Cu, Ni, and Zn by 1-, 2-, and 3-Parameter Transfer Functions. *Integrated Environmental Assessment and Management* — Volume 8, Number 4—pp. 738–748.
- Verschoor A.J., Vijver M.G. and Vink J.P.M., 2017. Refinement and cross-validation of nickel bioavailability in PNEC-Pro, a regulatory tool for site-specific risk assessment of metals in surface water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 9999, No. 9999, pp. 1–10, 2017
- Väänänen K., Leppänen M.T., Chen X., Akkanen J., 2018. Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems : From science to environmental management. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2018; 147: 430-446

3 Vaikutukset kerrostuneisuuteen

Janne Juntunen, Janne Ropponen

3.1 Johdanto

Suomen järvet ovat yleensä dimiktisiä tai monomiktisiä, jolloin täyskierto tapahtuu kerran tai kahdesti vuodessa. Vesi on raskaimmillaan +4 asteessa, joka edesauttaa kerrostuneisuuden syntyä. Pintakerros (epilimnio) on kesällä lämmin ja lämpötilan muutos tapahtuu harppauskerroksessa (metalimnio), alusveden (hypolimnio) ollessa viileintä ja jopa lähellä neljää astetta. Syksyllä kerrostuneisuus purkautuu pinta­lämpötilan laskiessa ja alusvesi saa happitäydennystä. Talvella raskain 4 -asteinen vesi painuu pohjaan ja sen sisältämä lämpövarasto estää järven jääty­misen pohjaan. Keväällä välittömästi jäänläh­dön jälkeen tapahtuu täyskierto ja usein ravinnerikasta vettä vapautuu pintakerrokseen. Täyskierto pitää järven terveenä, happitilanne säilyy hyvänä ja tuotanto säilyy tasapainossa.

Suomen vesistöt ovat hyvin vähäsuolaisia sähkönjohtavuuden (liuenneiden ionien määrä) ollessa yleensä 5–10 mS m⁻¹, mutta lounaisen Suomen savikoilla yli 13,7 mS m⁻¹. Meriveden suolaisuus on korkeampi ollen Saaristomerellä 1 000–1 200 mS m⁻¹ ja Pohjanlahden perukoilla 200 mS m⁻¹. Luonnonvesiä suolaisempi vesi painuu pohjakerrokseen estäen siten vesistöjen täyskierron. Yleinen suola on esimerkiksi natriumsulfaatti, joka aiheuttaa meromiktiaa eli pysyvää kerrostuneisuutta.

Pysyvästi kerrostuneita järviä ja lampia tavataan yleisesti kaivosten välittömässä läheisyydessä ja siksi kerrostuneisuuden ennustaminen tilanteen välttämiseksi on eräs keskeisin haasteista ja kehittämiskohde­teena KaiHali -hankkeessa (TP1,OT2). Suolapitoisten vesien vaikutusta vastaanottavissa vesistöissä mallinnettiin MyLake -mallilla. MyLake-malli on alun perin Norjassa (NIVA) kehitetty Matlab -ympäristössä toimiva 1-ulotteinen makeanveden järvimalli. Se on julkaistu GNU GPL v2.0 lisenssillä ja saatavilla mm. Githubista. Alkuperäisen mallin toiminta on kuvailtu Salorannan ja Andersenin (2007) koosteessa.

MyLake -mallissa, kuten ei yleensä muissakaan makean veden järvimalleissa, ole otettu huomioon vedessä olevien suolojen vaikutusta sen tiheyteen. MyLake-mallin tiheyden laskentaa parannettiin otta­malla huomioon suolojen vaikutus. Veden tiheys voitaisiin periaatteessa laskea sen sisältämien ainesosien perusteella (Boehrer ym 2010), mutta pitkäkestoista mallintamista ajatellen se ei ole järkevää, koska ainesosien lukumäärä ja niiden väliset suhteet muuttuvat koko ajan eikä täydellistä vesikemialla ole useimmiten saatavissa jatkuvasti. Suolojen vaikutus päätettiin mallintaa sähkönjohtavuuden avulla, joka on kompromissi riittävän syöttöaineiston ja tiheyden mallintamisen välillä. Ongelmaksi muodostuvat suolojen erilaiset ominaisuudet ja yksittäisellä efektiivisellä suolalla tällaisten suolasekoitusten mallin­taaminen on hankalaa. Esimerkiksi 15.1.2016 Kivijärven pinnan ja pohjan kemialliset koostumukset poikkesivat niin paljon toisistaan, että niitä sähkönjohtavuuden avulla kuvaavat tiheyden yhtälöt olivat erilaisia.

3.2 MyLake-malli

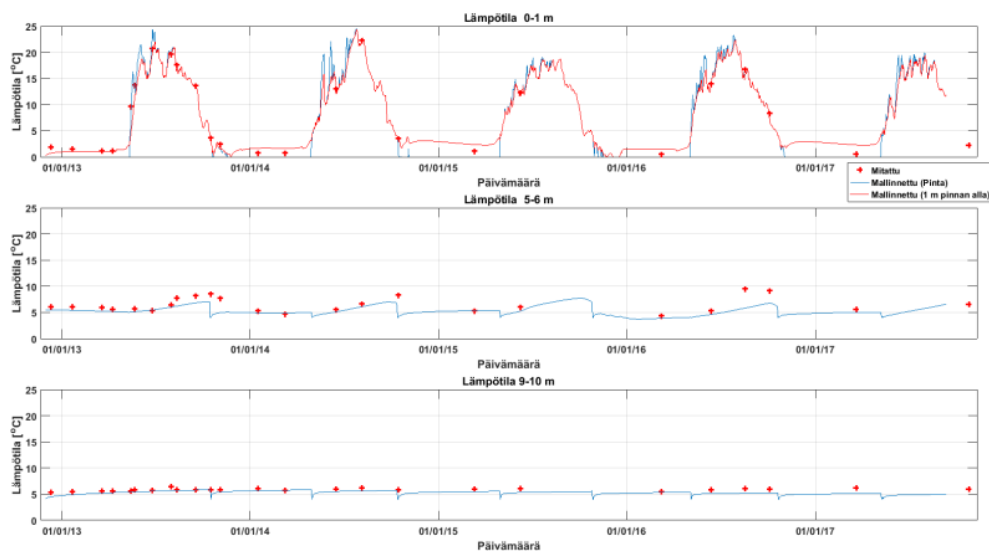
MyLake -malli on alun perin 1-ulotteinen makeanveden järvimalli (Saloranta & Andersen 2007). Sen aika-askel on yksi vuorokausi ja vertikaalisesti sen tarkkuus on 1 metri. Toimiakseen malli tarvitsee

seuraavat meteorologiset arvot: ilmanlämpötila, ilman suhteellinen kosteus, globaali säteily, pilvisuus, ilmanpaine, tuulen nopeus ja sadanta. Lisäksi malli tarvitsee sisään tulevan virtaaman ja sen ominaisuudet, kuten lämpötilan ja uutena ominaisuutena sähkönjohtavuuden. Globaalin säteilyn MyLake-malli pystyy tarvittaessa laskemaan itse pilvisyyden ja sijaintitietojen avulla. Malli soveltuu ympärivuotiseen laskentaan, koska mallissa on dynaaminen jäämalli, joka laskee jäätymisen ja sulamisen sekä näiden välissä tapahtuvan jääkannen paksuuntumisen. Kyseessä oleva jäämalli on makeanveden jäämalli joten se ei ole välttämättä kovin realistinen altaissa, jossa sähkönjohtavuus on suuri.

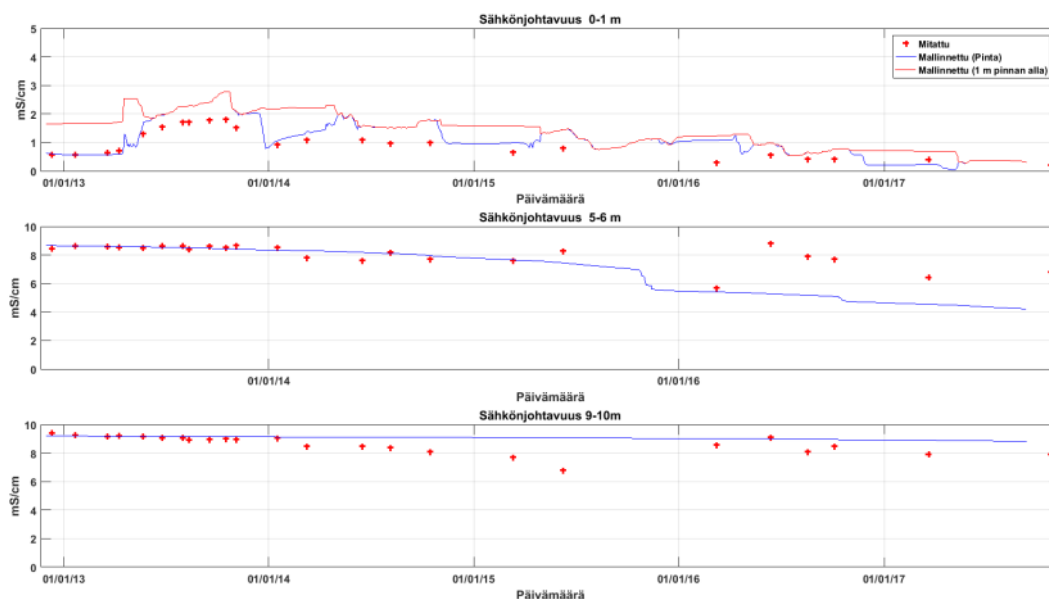
MyLake -mallissa on useita parametrejä, joiden avulla mallin toimintaa voidaan ohjata. Koska sähkönjohtavuus on lisätty mukaan uutena laskettavana suureena, on myös sen käyttäytymiseen vaikuttavia parametrejä lisätty. Tarkemmin sanottuna malliin on lisätty avovesi ja jääpeitteisen ajan diffuusiokerroimet sekä vajoamisnopeus. Usean mallin toimintaan vaikuttavan parametrin takia monella eri tiheyden mallintamistavalla saavutetaan yhtä hyvä vastaavuus mallitulosten ja havaintojen välillä. Ainoa ero on tällöin mallinnetulla tiheydellä, jota ei voida mitata.

3.3 Mallin kehitys Kivijärvelle

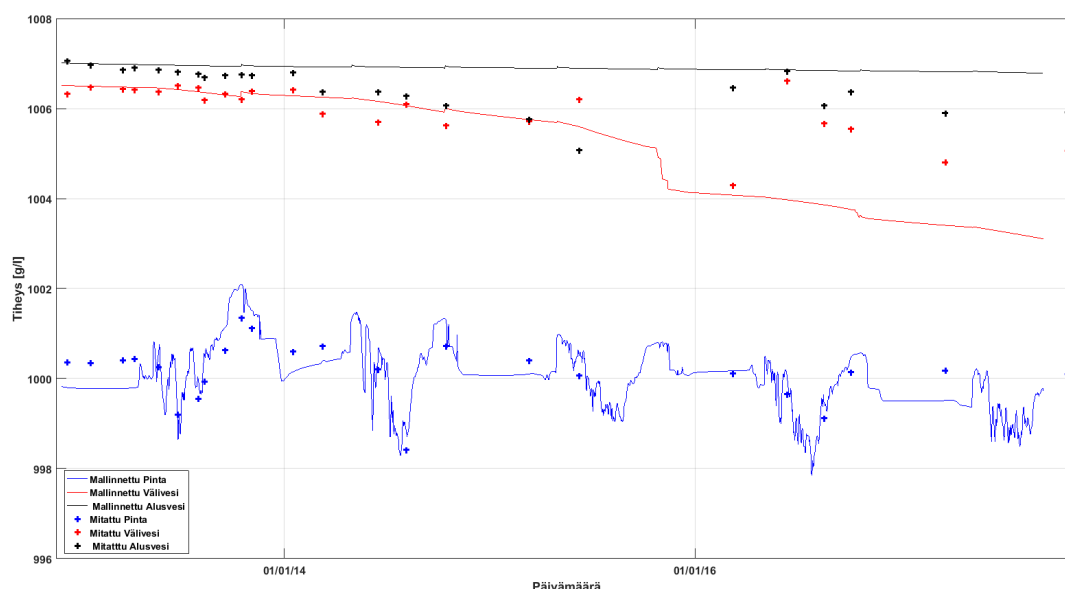
Mallin kehitysalueeksi valittiin Talvivaaran alapuolinen Kivijärvi, koska sieltä on saatavilla mallin kehittämiseksi tarvittavia havaintoaineistoja. Mallin tarvitsema tulovirtaama saadaan SYKEN operatiivisesta vesistömalli-järjestelmästä. Tulovirtaaman muut tarpeelliset tiedot saadaan Kivijärveen laskevasta Lumijoesta olevalta jatkuvatoimiselta asemalta, joka tuottaa veden lämpötilan ja sähkönjohtavuuden. Meteorologiset suureet saadaan Sotkamon Kuolaniemen havaintoasemalta. Mallin kalibrointijaksoksi valittiin 1.12.2012–11.9.2017.



Kuva 16. Mitatut ja MyLake -mallilla mallinnetut lämpötilat pinnassa, keskivedessä ja alusvedessä.

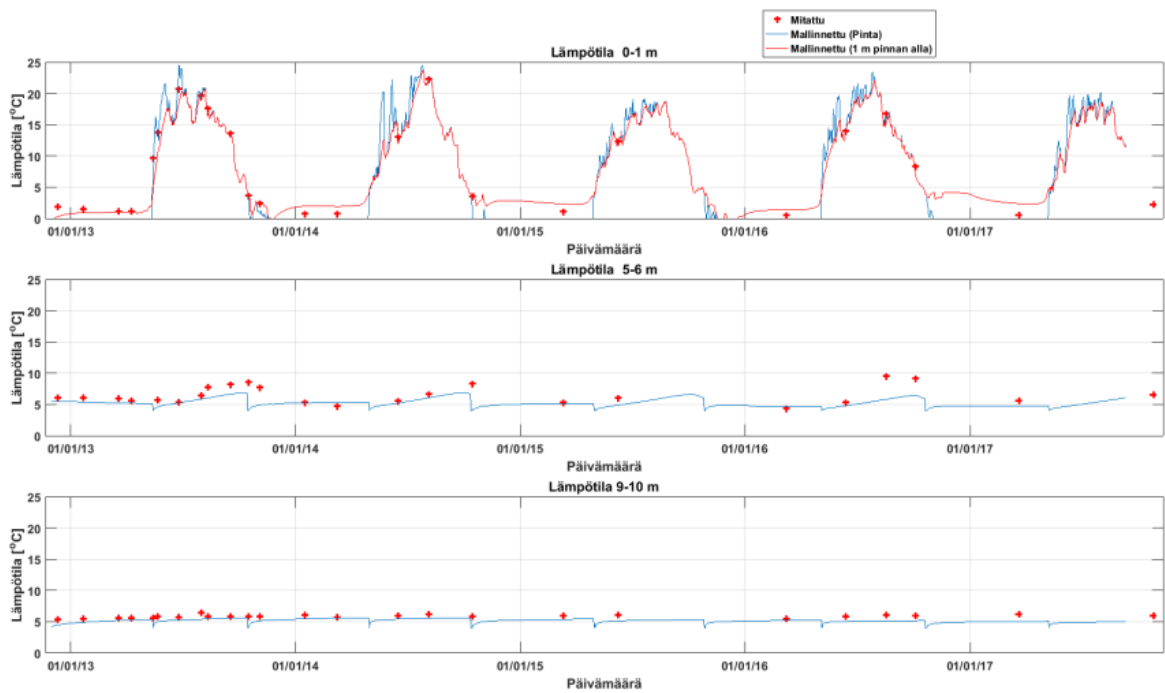


Kuva 17. Mitatut ja mallinnetut sähkönjohtavuudet pinnassa, keskivedessä ja alusvedessä.

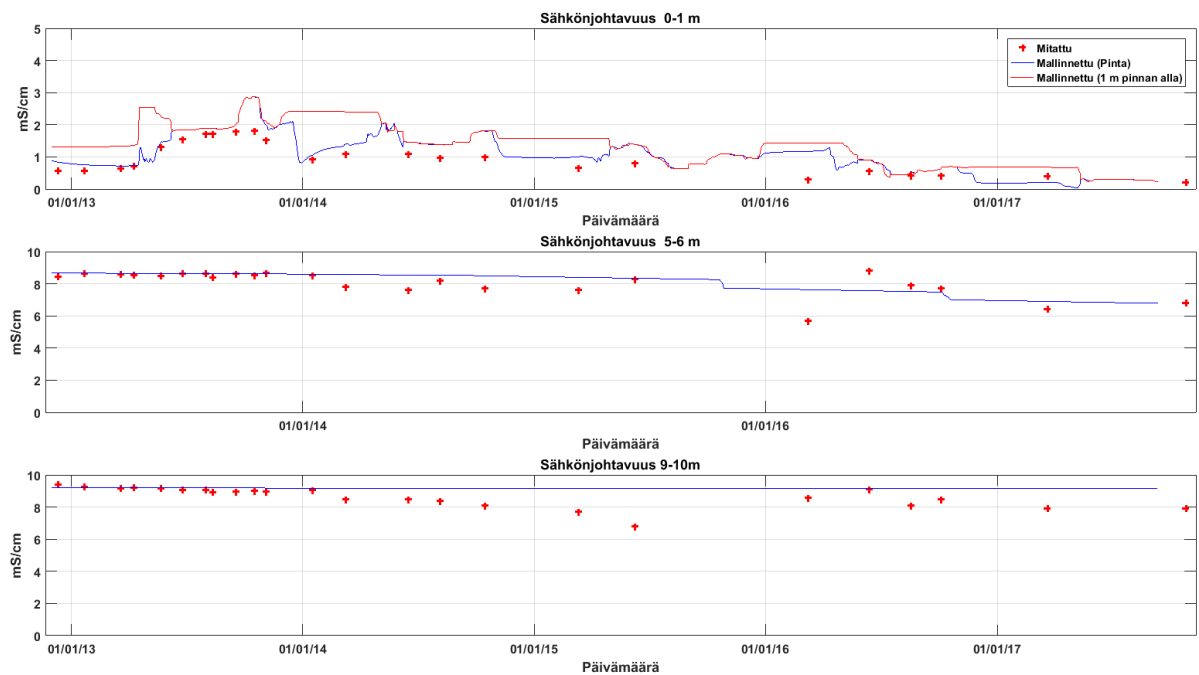


Kuva 18. Mitatuilla lämpötilan ja sähkönjohtavuuden, sekä mallinnettujen arvojen avulla määritetty tiheys päänlyys-,väli- ja alusvedessä.

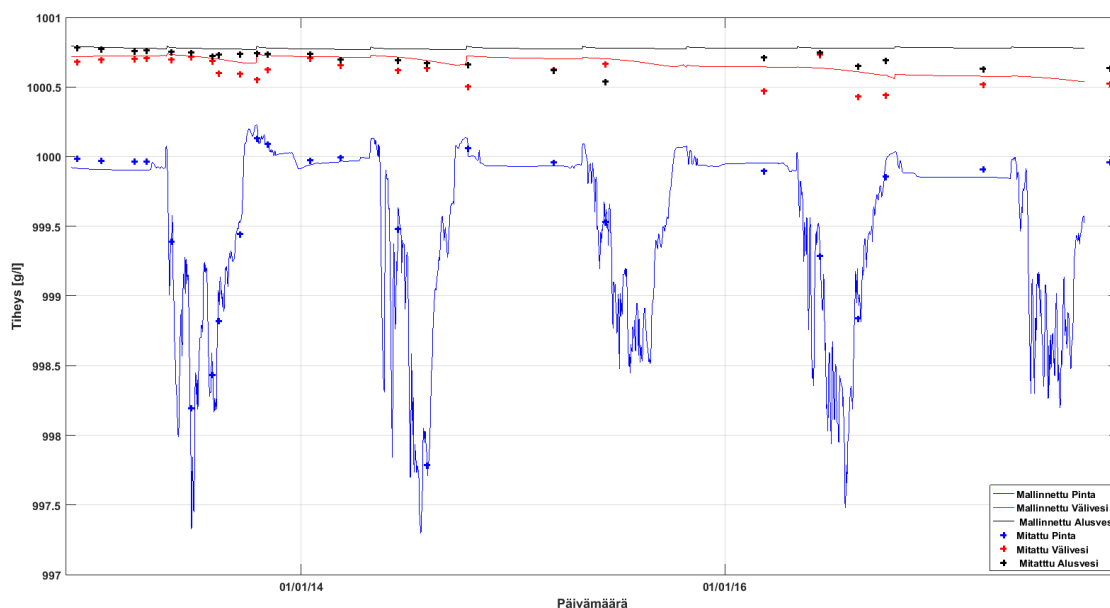
Kuvien 16, 17 ja 18 simuloinneissa on käytetty tiheyden laskentaa, jossa on hyödynnetty 15.1.2016 Kivijärvellä suoritetuista mittauksista, joilla määritettiin pinnan ja pohjan kemialliset koostumukset. Näiden tulosten perusteella on laskettu sähkönjohtavuuden avulla määritetyn tiheyden laskennassa tarvittavat parametrit. Kuvissa 19–21 on puolestaan esitetty vaihtoehtoisella tiheyden laskentatavalla mallinnettu lämpötila, sähkönjohtavuus ja tiheys. Vertailtaessa kuvapareja 16 ja 19 ja 17 ja 20 havaitaan, että riippumatta tiheyden määrittämiseen käytetystä yhtälöstä, MyLake -mallista on löydettävissä parametrisointi joka tuottaa lähestulkoon yhtä hyvän vastaavuuden mallinnettujen ja mitattujen arvojen välille. Tarkasteltaessa kuitenkin kuvaparia 18 ja 21 havaitaan kuitenkin että määritetyissä tiheyksissä on suuret erot.



Kuva 19. Mitatut ja MyLake-mallilla mallinnetut lämpötilat pinnassa, keskivedessä ja alusvedessä.



Kuva 20. Mitatut ja MyLake-mallilla mallinnetut sähkönjohtavuudet pinnassa, keskivedessä ja alusvedessä.



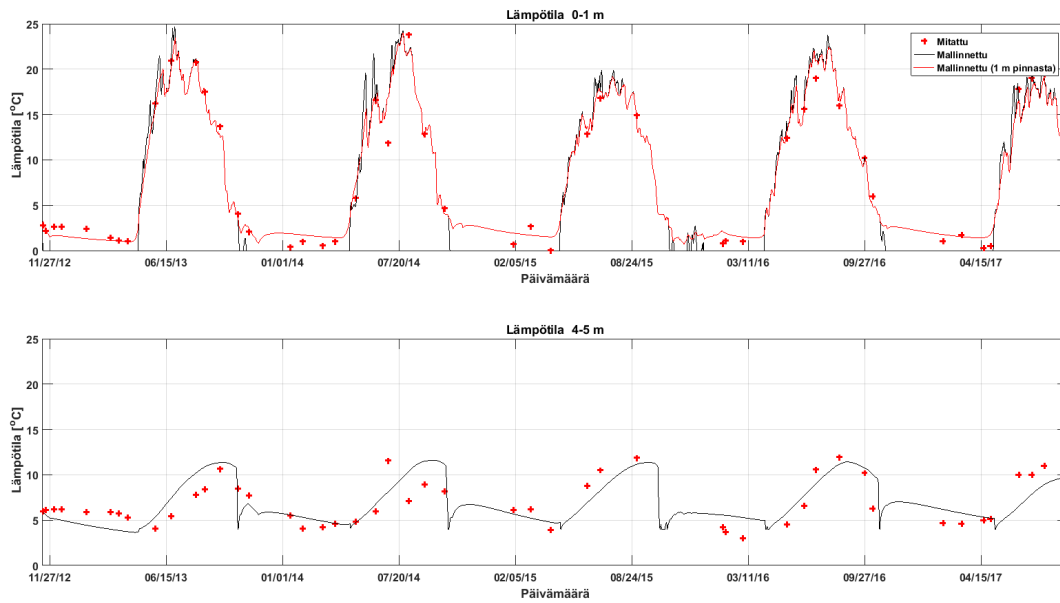
Kuva 21. Mitatuilla lämpötilan ja sähkönjohtavuuden, sekä mallinnettujen arvojen avulla määritetty tiheys päänlys-,väli- ja alusvedessä.

3.4 Mallin soveltaminen

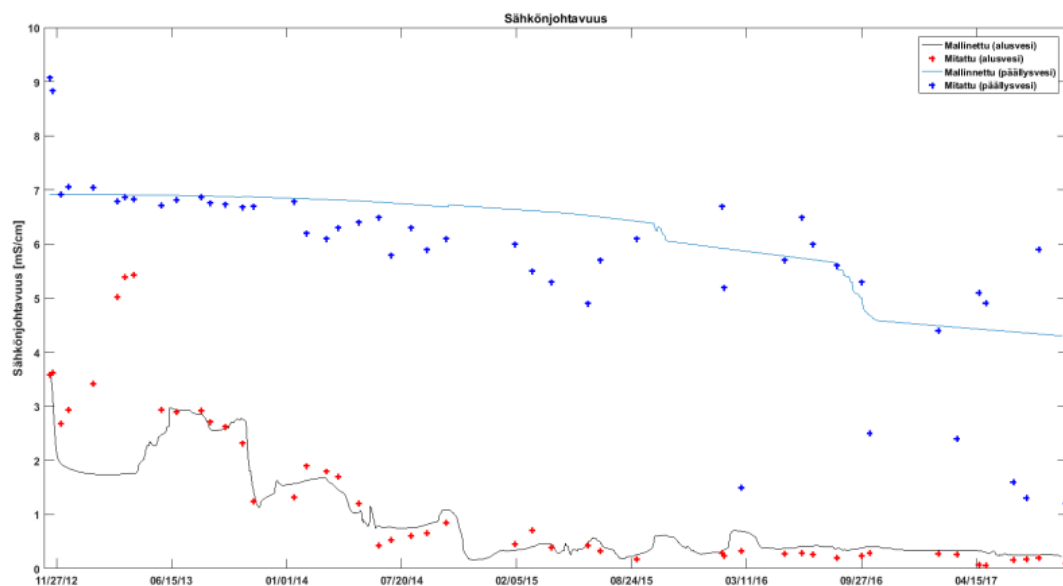
MyLake-mallin sovelluskohteilla eli Kalliojärvellä ja Hietasella mallintamisessa on käytetty samaa tiheyden määrittystapaa kuin Kivijärven kuvissa 16–18.

3.5 Kalliojärvi

Mallinnusjakso Kalliojärvellä oli 15.11.2012–11.9.2017. Toisin kuin Kivijärvellä, Kalliojärveen laskevassa joessa ei ole ollut automaattista lämpötilan tai sähkönjohtavuuden mittausta, joten sisään tuleva lämpökuorma ja sähkönjohtavuus perustuvat hetkittäisiin näytteenottoihin. Nämä havainnot on saatu Syken Hertta-tietokannasta.



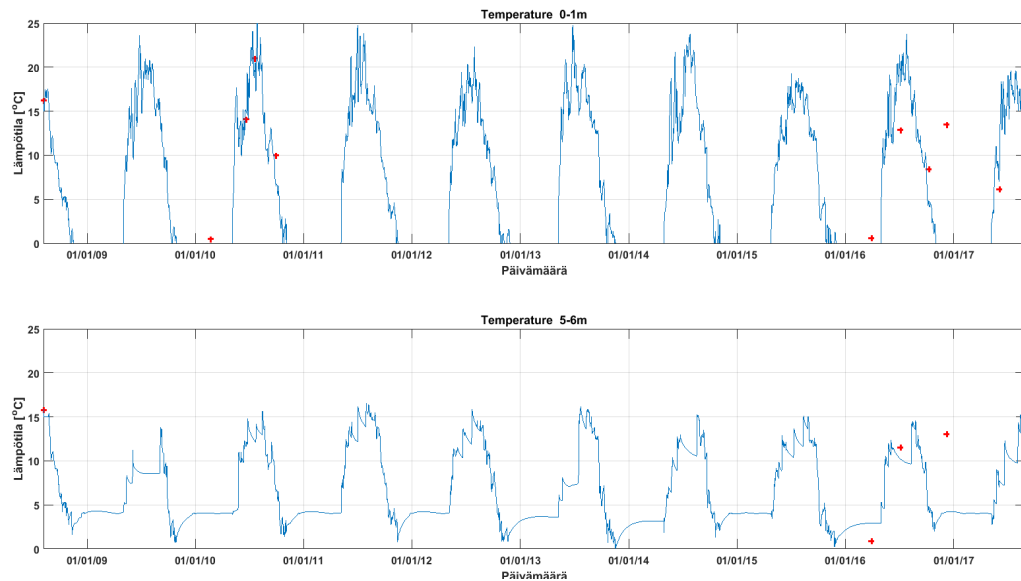
Kuva 22. Mitatut ja MyLake-mallilla mallinnetut lämpötilat päänlys- ja alusvedessä.



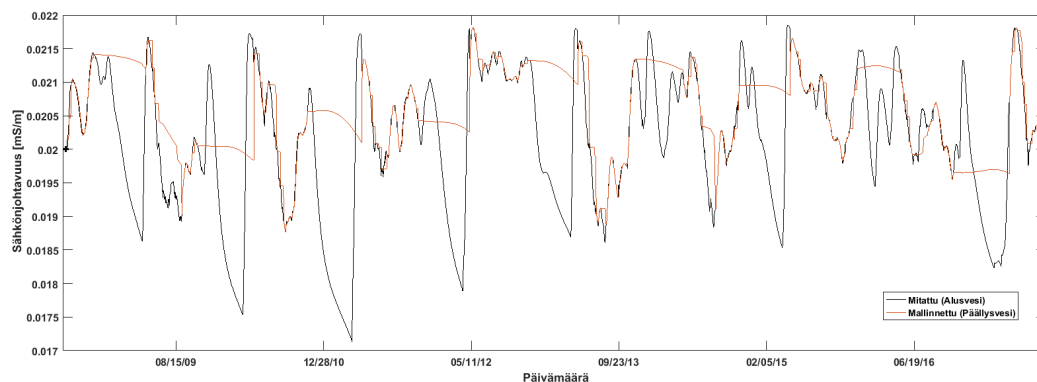
Kuva 23. Mitatut ja MyLake ohjelmalla mallinnetut sähkönjohtavuudet päänlys- ja alusvedessä.

3.6 Hietanen

Hietasen mallinnus ajoittuu 7.8.2008–31.8.2017 väliselle ajanjaksolle. Hietaselle laskevan joen/ojan mittauksia ei löydy Hertta-tietokannasta, joten sisään tuleva sähkönjohtavuus on vakioarvossa 22 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kuvissa 24–25.



Kuva 24. Mitatut ja MyLake-mallilla mallinnetut lämpötilat päällys- ja alusvedessä.



Kuva 25. MyLake ohjelmalla mallinnetut lämpötilat päällys- ja alusvedessä.

3.7 MyLake- ja VEMALA-mallien kytkentä

KaiHali -hankkeen kaivosjärville luodun MyLake-mallin sovelluksen pohjalta on kehitetty prototyyppi VEMALA-mallin kanssa koneellisesti keskustelevalta malliversiosta, jonka avulla järvien kerrostumis-kuvausta VEMALA-mallissa voidaan kehittää. Mallin toiminta on saatu automatisoitua niin, että sitä voidaan ajaa yhdessä VEMALA-mallin kanssa ilman käyttäjältä vaadittavaa valvontaa. Malli lukee ulkoisia syötteitä, kuten virtaaman, säätiedot ja suolaisuuden, tuottaa tulostiedostoja määrättyssä formaatissa ja sitä voidaan ajaa yksi tai useampi vuorokausi kerrallaan.

Prototyyppiä ei ole vielä kytketty toiminnallisesti VEMALA-malliin. Käytännössä on osoittautunut, että MyLake- ja VEMALA-mallien laajamittainen kytkentä (kaikki järvet) vaatii MyLake-mallin oleellisten osien kirjoittamista uudelleen tehokkaammalla ohjelmointikielellä, jotta ne voisivat toimia saumattomasti osana VEMALA-mallia. Tätä varten hankkeen aikana on aloitettu työ MyLake-mallin koodin kääntämiseksi Fortran-ohjelmointikielellä toteutetuksi. Tämä työ ja mallin integrointi VEMALA-malliin ei kuitenkaan ehdi kokonaisuudessaan valmistua KaiHali-hankkeen aikana.

LÄHTEET

- Saloranta, T. M. and T. Andersen (2007). "MyLake - A multi-year lake simulation model code suitable for uncertainty and sensitivity analysis simulations." *Ecological Modelling* 207: 45-60.
- Boehrer, B., Herzsprung, P., Schultze, M., & Millero, F. J. (2010). Calculating density of water in geochemical lake stratification models. *Limnology and Oceanography: Methods*, 8(11), 567-574.

4 Kivijärven geokemiallinen selvitys

Jari Mäkinen

4.1 Johdanto

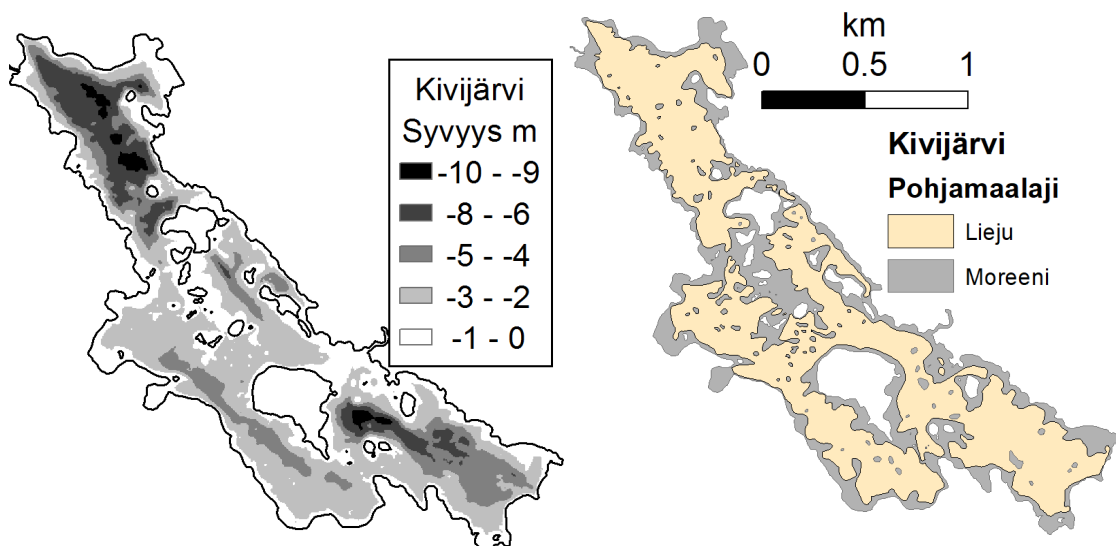
Kivijärvi sijaitsee Vuoksen vesistöalueen pohjoisreunalla ja suurin osa vedestä tulee itäpuoleisesta Lumijoes-
ta ja osa valuma-alueesta kuuluu Terrafame Oy:n kaivosalueeseen. Järven suurin pituus on 3440 m, vesipin-
ta-ala on n. 188 ha ja keskisyvyys 3,2 m. Kivijärvestä vedet laskevat eteläpuoleiseen Laakajärveen.

Kivijärveen kohdistui v. 2012 Talvivaara Oy:n kipsisakka-allasvuodosta voimakasta kuormitusta, jonka seu-
rauksena järven syvänteisiin syntyi pysyvä kerroksellisuus, joka on myöhemmin osittain purkautunut (ELY
2018). Tapahtumaa ja sen jälkeistä päästöjen vaikutusta on laajalti dokumentoitu velvoitetarkkailun rapor-
teissa ja muissa tutkimuksissa (mm. ELY 2013, Ratava 2013, Ramboll Finland Oy 2015, 2016, Pöyry Oy
2016, Leppänen ym. 2017). Tässä työssä selvitetään kipsisakka-altaan vuodon aikaista alkuaineiden leviä-
mistä Kivijärven eri osiin.

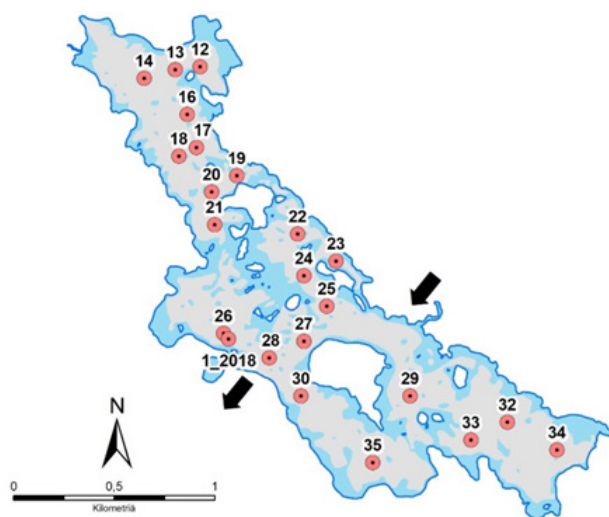
4.2 Menetelmät ja aineisto

Selvitystä varten järvi kaikuluodattiin ja tietojen perusteella näytteenotto sijoitettiin liejun akkumulaatio-
alueille. Kaikuluotaus suoritettiin sedimenttiin tunkeutuvalla akustisseismisellä MD500 -kaikuluotaimella n.
50 m välein ristikkäislinjoilla ja aineistosta määritettiin veden syvyys ja maalaji (www.meridata.fi). Syvyys-
datan perusteella interpoloitiin järven alueelle syvyyskartta (Kuva 26). Tulkitun pohjanlaatutiedon perusteel-
la laadittiin myös pohjanlaatukartta, joka koostuu kahdesta maalajista: syvemmällä sijaitsevasta moreenista
ja sen päällä olevasta liejusta (Kuva 26).

Järvestä otettiin pintasedimenttinäytteitä (0–2 cm) koko järven alueelta ja eri syvyysalueilta (2,5–9 m) Lim-
nos -sedimenttinäytteenottimella 2015 (Kuva 27). Näytteenoton yhteydessä mitattiin sedimentistä sähkönjoh-
tavuus WTW-Cond 340i/SET -mittarilla ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Lisäksi otettiin kaksi sedimenttiprofiilia 1 cm jaotuksella
järven N- ja S-osista. Lisäksi otettiin vielä yksi profiili järven keskiosista 0,5 cm jaotuksella Kajak-
näytteenottimella. Limnos- ja Kajak -näytteenottimilla otetuista näyteprofiileista mitattiin ^{137}Cs -aktiivisuus
Chernobyl-laskeuma-ajankohdan (1986) määrittämiseksi.



Kuva 26. Kivijärven syvyys- ja pohjanlaatukartat



Kuva 27. Kivijärvi, näytteenottopisteet sekä tuleva Lumijoki ja luusuassa sijaitseva Kivijoki on merkitty nuolin.

Sedimentin pintanäytteet (0–2 cm) ja profiilinäytteet kuivattiin 120 °C lämpötilassa ja punnittiin ennen ja jälkeen kuivatusta. Kuivatuksen jälkeen kaikista sedimentin pintanäytteistä tehtiin monialkuainemääritys ICP-OES-menetelmällä (EPA 3051, Labtium Oy) ja n. 60 %:sta tehtiin uraanin lisämääritys ICP-MS-menetelmällä (Labtium Oy). Kaikista sedimenttinäytteistä tehtiin lisäksi uraanimääritykset Delta –käsi-XRF-laitteella ja tuloksia verrattiin ICP-MS-menetelmällä tehtyihin määrittelyihin. Tulosten mukaan käsi-XRF-laitteen ja ICP-MS-menetelmän välinen r^2 oli 0,99. Kaikkien analysoitujen profiilinäytteiden alasyvyys ulottui 1986 aikamerkin kohdalle, joka sijoittui 6 tai 2,5 cm sedimentin pinnan alapuolelle, riippuen veden syvyydestä.

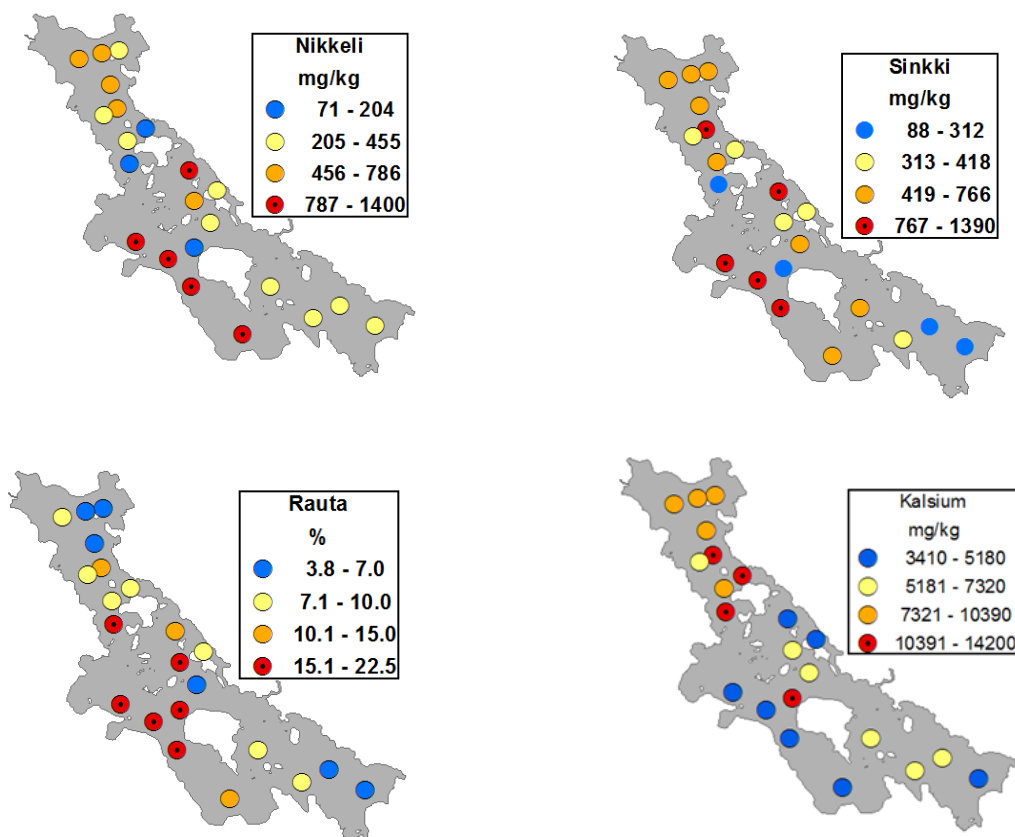
Pintasedimenttinäytteiden tuloksia verrattiin Talvivaaran esiselvitysprojektin yhteydessä otettujen pintasedimenttinäytteiden (0–2 cm) koostumukseen (Liite 1, Taulukko 1, Pöyry Oy 2008). Näytteenotto ajoittui kaivostoimintaa edeltävään ajankohtaan v. 2008. Näytepisteet sijaitsivat Kivijärven pohjois- ja eteläsyvänteissä ja analyysituloksista laskettiin alkuainekohtaiset keskiarvot (Liite 1, Taulukko 1).

Kiintoaineen sedimentaatiota mallinettiin myös MyLake -mallilla. Johtuen MyLake -mallin 1D-luonteesta, eli tarkastelun keskittymisestä syvyyssuuntaisiin prosesseihin, mallissa ei huomioida horisontaalista kulkeutumista. Tämän seurauksena mallissa lasketun sedimentoituneen aineen määrä vastaa vain pitkän aikavälin sedimentoitumiseen, eikä sillä pystytä vastamaan lyhytaikaisten päästöjen sedimentoitumiseen liittyviin kysymyksiin.

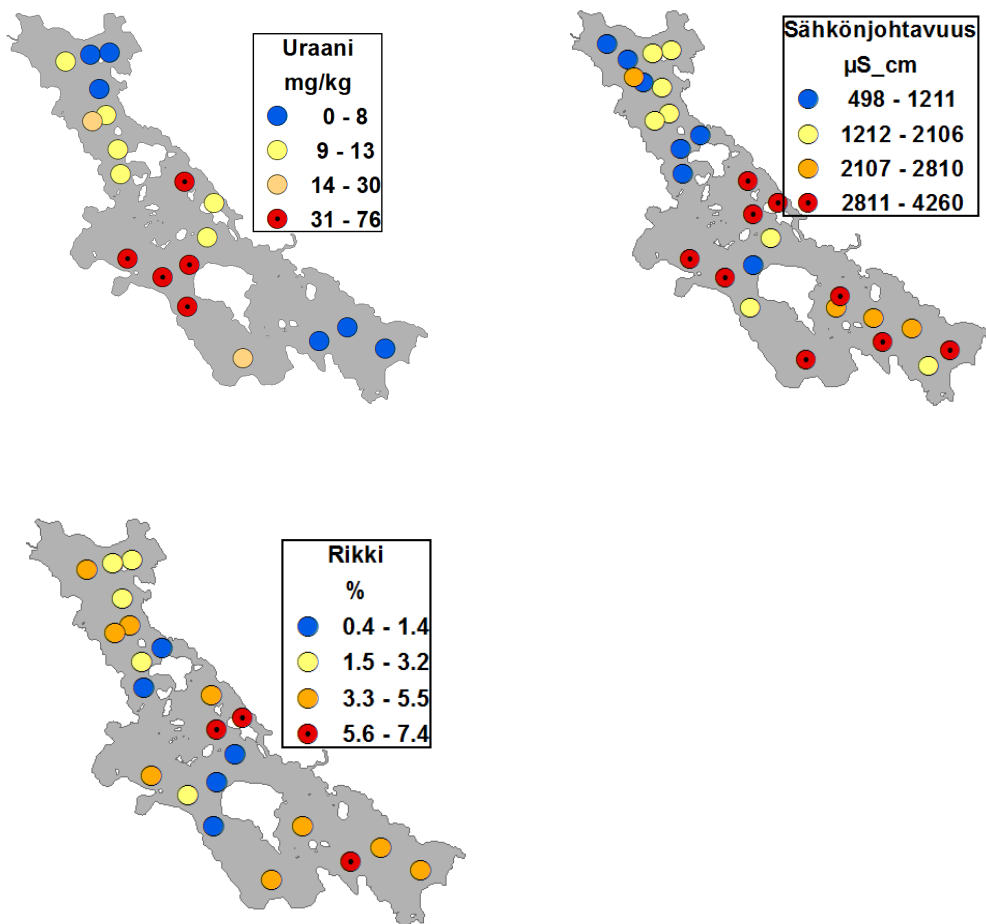
4.3 Tulokset

Kaikuluotaustulosten perusteella 121 ha (64 %) Kivijärven vesipinta-alasta oli liejun peittämää. Liejua oli kerrostunut paikoin matalalle 1–2 m syvyyteen, jossa liejakerroksen paksuus oli n. 0,5 m, mutta keskimääräinen ylin akkumulaatiosyvyys saavutettiin vasta n. 4 m syvyydessä, mikä on hieman keskisyvyyden alapuolella. Tällä syvyydellä saavutettiin myös liejun keskimääräinen paksuus (1,8 m) – ts. tämän syvyyden alapuolella saavutettiin stabiilit akkumulaatio-olosuhteet. Voimakkaimmin lieju on kertynyt järven syvimpiin kohtiin.

Alueellisten syvyys- ja alkuainejakaumien perusteella Kivijärvi voitiin jakaa kolmeen erilaiseen osaan, missä v. 2012 kuormituspiikki näkyi eri tavoin. Muutamien alkuaineiden alueelliset jakaumakuvaajat on esitetty kuvissa 28a ja 28b ja kaikkien alkuaineiden keskiarvopitoisuudet Liitteen 1 Taulukossa 3. Verrattaessa v. 2015 otettuja sedimenttinäytteitä (Liite 1, Taulukko 3) v. 2008 sarjaan (Liite 1, Taulukko 1), voidaan tulosten perusteella päätellä, että erityisesti Ca, Fe, Mn, Na, Ni, S, Zn ja U -pitoisuudet ovat kohonneet suhteessa järven luontaisiin pitoisuuksiin. Myös sedimentin sähkönjohtavuus on huomattavan korkea, mikä johtuu huokosveden suurista elektrolyyttipitoisuuksista.



Kuva 28a. Muutamien alkuaineiden pitoisuusjakaumat Kivijärven pintasedimentissä (0–2 cm).



Kuva 28b. Sähkönjohtavuuden, rikin ja uraanin pitoisuusjakaumat Kivijärven pintasedimentissä (0–2 cm).

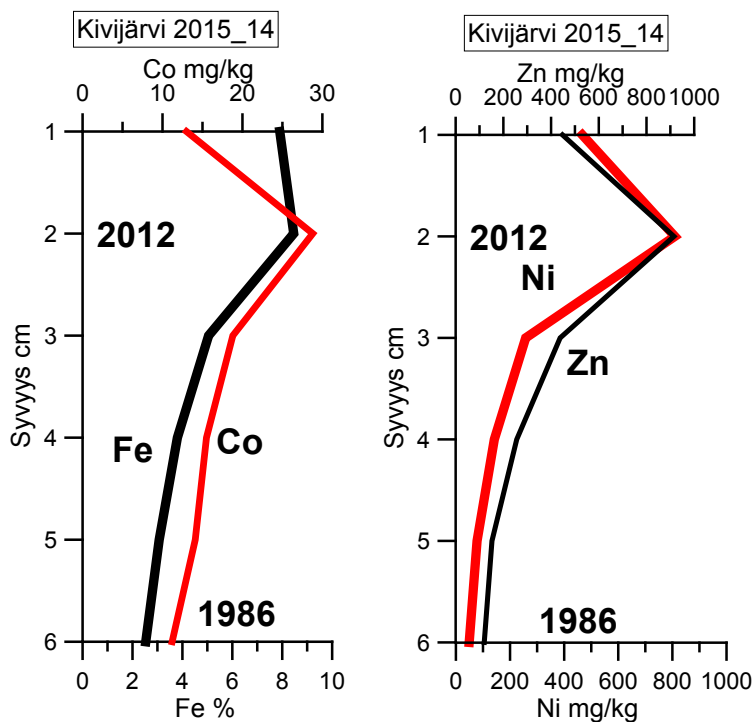
Voimakkaimmin sedimentit ovat kontaminoituneet järven keskiosassa, missä Lumijoen ja Kivijoen välinen läpivirtaus on ilmeisesti voimakkainta. Erityisesti uraani on rikastunut järven matalahkolle keskialueelle veden kulkureitille, mikä osittain liittyy voimakkaaseen raudan saostumiseen sedimentteihin. Veden sisältämä humus yhdessä korkeiden rikkipitoisuuksien kanssa ovat todennäköisesti tehostaneet uraanin saostumista yhdessä raudan kanssa (Church ym. 1996). Muista metalleista Ni on myös voimakkaasti kerrostunut järven keskiosaan.

Järven syvemmillä alueilla pohjois- ja eteläosan välillä esiintyy myös eroja, mutta pitoisuusvaihtelut ovat vähäisempiä verrattuna järven keskiosaan. Selvimmin Na ja S on rikastunut järven eteläosan syvänteisiin kun taas Ca on kertynyt järven pohjoisosaan. Na ja S liittyvät suoraan kipsisakka-altaan päästöihin, mutta korkeat Ca-pitoisuudet johtuvat järveen lasketusta kalkista vuodon jälkeen. Suuret sähkönjohtavuusarvot sedimentin huokosvedessä kertovat myös voimakkaasta liukoisen fraktion kuormituksesta järven eteläosassa.

Sedimentin profiilikuvaajista nähdään kuinka voimakkaimmalla kuormitusalueella järven keskiosassa Ni- ja Zn-pitoisuudet ovat parhaimmillaan yli 2000 mg/kg n. 1 cm syvyydellä olevassa kerroksessa (Kuva 29). Samoin U-pitoisuus on yli 100 mg/kg. Järven pohjoisosassa maksimipitoisuudet ovat sen sijaan hieman pienempiä.

Talvivaarasta 2012 järveen kulkeutunut kuormitus ei ole vain kerrostunut sedimentin pinnalle ja jäänyt siihen, vaan näyttää siltä, että osa alkuaineista on diffundoitunut sedimentin sisään. Tämä tulee esille verrattaessa n. 20 cm syvyydessä otettuja näytteitä, jotka on otettu vuosina 2008 ja 2015 (Liite 1 taulukot 2 ja 4). Erityisesti Mn, Na ja S-pitoisuudet ovat koonneet v. 2015 näytesarjassa merkittävästi ja Ca hieman, mutta muiden alkuaineiden osalta pitoisuudet ovat käytännössä samat molemmissa näytesarjoissa. Tässä suhteessa Ni ja Zn ovat poikkeuksia, koska voimakkaasta kuormituksesta huolimatta ne eivät ole diffundoituneet 20 cm syvyyteen asti. Ilmeisesti ne ovat sitoutuneet sedimentin pintaosassa oleviin sulfideihin, koska alusvesi on ollut koko ajan hapeton. Kohonneita Na ja S-pitoisuuksia v. 2008 sedimenttikerroksessa on havaittavissa myös järven pohjoispuolella (Leppänen ym. 2017, Kuva 27). Pinnalta syvemmälle pienenevä Na ja S-pitoisuussarja edustaa tyypillistä diffuusiogradienttia.

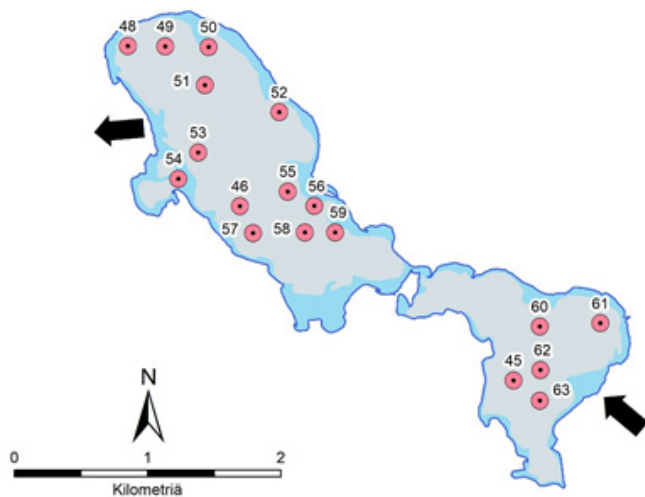
Alusvesi/sedimentti-diffuusioon viittaa myös se, että alusvesi/huokosvesisarjan mukaan Kivijärven alusvedessä on mm. suuremmat U, Ca, Mg, Mn, Na ja S-pitoisuudet kuin huokosvedessä, kun yleensä pitoisuusgradientti on päinvastainen (Liite 1 Taulukko 5). Toisaalta Ni ja Zn:n vähäiseen diffuusioon sedimentin sisällä viittaa myös kuormitukseen nähden alhaiset huokosvesipitoisuudet. Eri alkuaineiden käyttäytyminen on siten samantyyppistä kuin vuodenaikaan sidotussa Junttisälän sulfaattikuormituksessa (Mäkinen & Lerssi 2007).



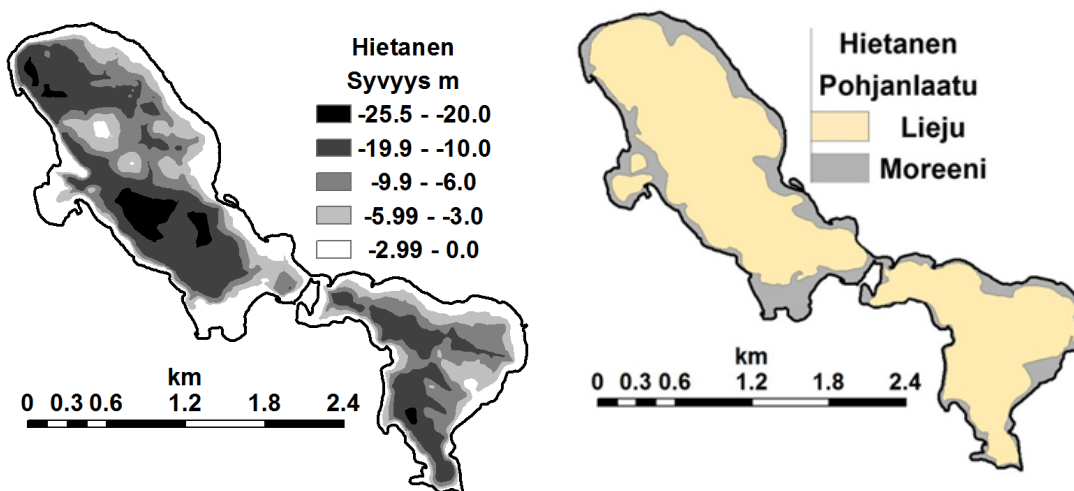
Kuva 29. Raudan, koboltin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet Kivijärven pohjoisosasta otetussa sedimenttiprofiilissa (Kuva 28a). V. 2012 kipsisakka-altaan vuodosta peräisin olevat pitoisuusmaksimit on merkitty erikseen vuosiluvulla. Näytteet on kerätty v. 2015.

4.4 Hietanen

Vertailujärvenä käytetty Hietanen sijaitsee Sotkamon kunnassa Iso-Tipasjärven länsipuolella ja sen valuma-alueelle sijoittuu mm. Sotkamon hopeakaivos. Virtaus tulee idästä Nimisenjoesta ja vedet laskevat Maunusjokeen. Järven pinta-ala on 403 ha ja keskisyyvyys 7,9 m (Kuva 30).



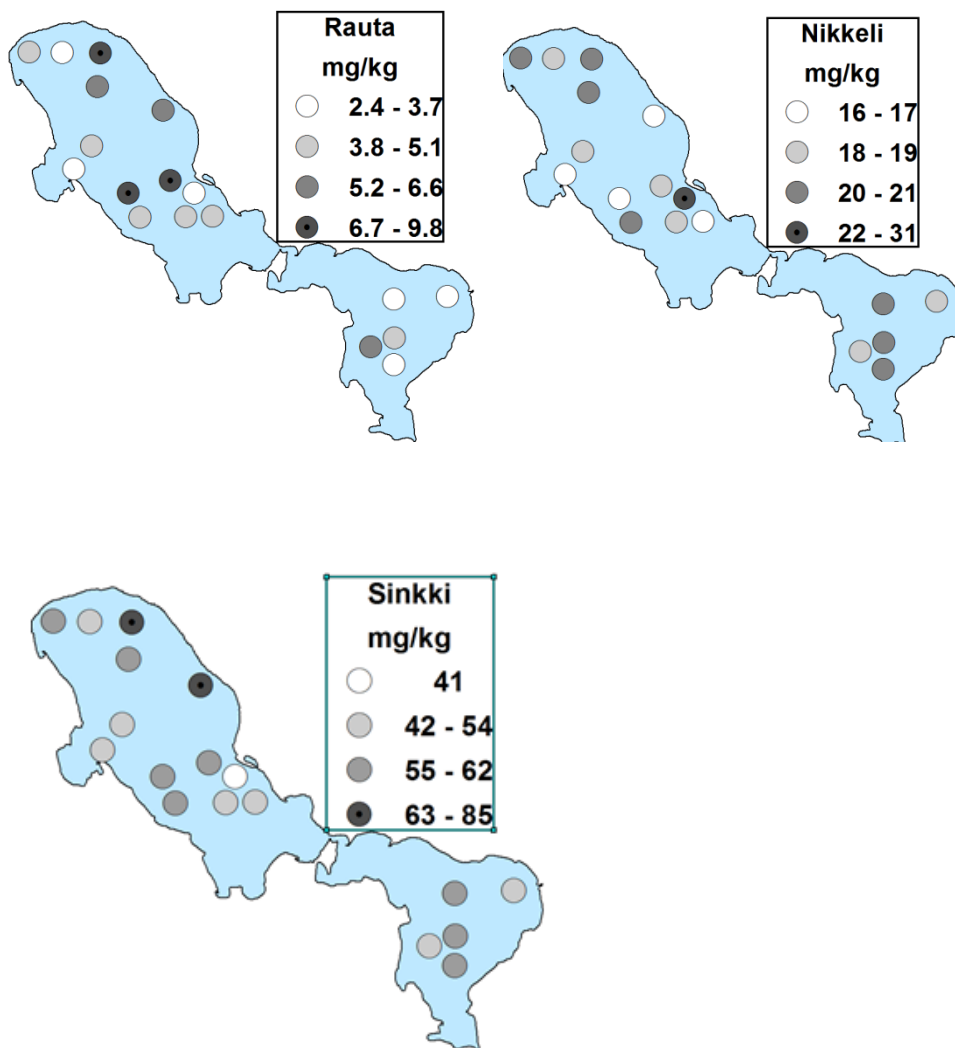
Kuva 30. Sotkamon Hietanen, näytteenottopisteet. Järveen tuleva joki ja luusua on merkitty nuolin.



Kuva 31. Hietasen syvyys- ja pohjanlaatukartat

Pohjanlaatumäärittelyn mukaan liejupohjan pinta-ala on 295 ha, mikä on 73 % järven pinta-alasta. Liejua esiintyy paikoin n. 1 m syvyydellä, mutta keskimäärin liejua esiintyy 9,2 m alapuolella (Kuva 31).

Hietasen pintasedimenttien koostumus on tyypillinen pienille järville, eikä merkittävää ihmistoiminnasta johtuvaa metallikuormitusta ole havaittavissa missään järven osassa (Liite 1 Taulukko 6; Kuva 32; Mäkinen & Pajunen 2005). Kuitenkin Fe- ja Mn-pitoisuudet ovat hieman keskimääräistä suurempia kuin pienjärvissä yleensä. Alkuainejakauma on osittain syvyyssiippuvainen, koska järven syvimmillä alueilla esiintyvät suurimmat Cu, P, Pb, S ja V-pitoisuudet.



Kuva 32. Sotkamon Hietasen rauta-, nikkeli-, ja sinkkipitoisuudet sedimentin pintaosassa (0–2 cm).

LÄHTEET

- Church, T.M., Sarin, M.M., Fleisher, M.Q. & Ferdelman, T.G. 1996. Salt marshes: An important coastal sink for dissolved uranium. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60, 3879 – 3887.
- ELY 2013. Talvivaaran alapuolisten vesistöjen tila syksyllä 2013. <http://www.ely-keskus.fi/documents/10191/244068/Talvivaaran+alapuolisten+vesist%C3%B6jen+tila+syksyll%C3%A4%202013.pdf/4e8e9232-8650-48a7-9534-85299e3fd6df>
- ELY 2018. Terrafamen alapuolisten vesistöjen tila keväällä 2018. http://www.ely-keskus.fi/documents/10191/28784315/Katsaus_150618.pdf/ebdb275b-c895-4695-8013-88382acc1be2
- Leppänen, J., Weckström, J. & Korhola, A. 2017. Multiple mining impacts induce widespread changes in ecosystem dynamics in a boreal lake. *Sci. Rep.* 7 (10581) <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11421-8>.
- Mäkinen, J. & Lerssi, J. 2007. Characteristics and Seasonal Variation of Sediments in Lake Junttiselkä, Pyhäsalmi, Finland. *Mine Water Environ* 26, 217 – 228.
- Mäkinen, J. & Pajunen, H., 2005. Correlation of carbon with acid-soluble elements in Finnish lake sediments: two opposite composition trends. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5, 169 – 181.
- Pöyry Oy 2008. Talvivaara Projektii Oy. Talvivaaran kaivoksen tarkkailu v. 2008. Osa IV c, Sedimentin laatu, Geologian tutkimuskeskus.
- Pöyry Oy 2016. Ympäristövaikutusten arviointiohjelma, Terrafame Oy vesienhallinta. Pöyry Oy. 89 s.
- Ratava, P. 2013. Metallimalmikaivosten vesistövaikutukset – esimerkkinä Talvivaaran kaivoksen sulfaatti-, natrium- ja mangaanipäästöt. Pro gradu-tutkielma, Jyväskylän yliopisto 28 s.
- Ramboll Finland Oy 2015. Talvivaaran kaivoksen ympäristötarkkailuraportit vuodelta 2014.
- Ramboll Finland Oy 2016. Terrafamen kaivoksen ympäristötarkkailuraportit vuodelta 2015.
- Valtion ympäristöhallinto 2008. www.ymparisto.fi

5 Raskasmetallien biologisten ja ekologisten vaikutusten arviointi mallintamalla

Matti T. Leppänen

5.1 Johdanto

Kaivosten jätevedet sisältävät monenlaisia aineita ja yhdisteitä, joiden määrät saattavat muodostaa uhan vastaanottavien vesistöjen eliöstölle ja ekosysteemin toimivuudelle. Näistä vaarallisimpia ovat raskasmetallit, jotka alkuaineina ovat pysyviä ja jo pieninä pitoisuuksina haitallisia. Monet niistä ovat myös hivenaineita ja eliöstölle tarpeellisia, mikä tarkoittaa helppoa ja usein avustettua kulkua solukalvojen ionikanavien läpi. Metallit ovat kuitenkin reaktiivisia aineita jotka mielellään esiintyvät sitoutuneessa muodossa eli ligandeina joko epäorgaanisten tai orgaanisten yhdisteiden tai partikkeleiden kanssa. Tällöin ne eivät ole biosaatavassa muodossa eivätkä voi siirtyä solukalvojen läpi. Metallien ympäristöriskien arvioinnissa vesistöistä mitatut liukoiset eli suodatetut pitoisuudet on siis tarkoituksenmukaista muuntaa siten, että ne arvioivat biosaatavan osuuden merkitystä eliön kokemassa altistuksessa. Tätä osuutta on vaikea mitata elektrodeilla tai standardianalysaattoreilla ja tutkimuksen sekä tavanomaisen riskinarvioinnin avuksi on kehitetty työkaluksi matemaattisia malleja, jotka huomioivat sitoutuneen ja biosaatavan metallin osuuden, solukalvon läpäisystä kilpailevat muut ionit sekä eliöön kertyvän metallin osuuden (Merrington ym. 2016). Näiden ns. bioligandimallien (BLM), avulla laskettu biosaatava metallipitoisuus tai turvallinen liukoinen pitoisuus kertoo vesinäytteen haitallisuuden asteen eliöille ja olivat kehittämiskohteina KaiHali -hankkeessa (TP1, OT3). Mallien syöttöarvot koostuvat useista vedenlaatu-tekijöistä ja mitatuista liukoista metallipitoisuuksista. Täydelliset BLM-mallit vaativat tarkempaa tuntemusta vedenlaadusta ja niiden monimutkaisempi soveltaminen rajoittuu asiantuntijatasolle. Käytännön riskinarviointia varten on kehitetty malleja, jotka vaativat tietoa vain veden happamuudesta (pH), kalsiumin ja liuenneen orgaanisen aineen (DOC) pitoisuuksista. Yksinkertaisimmillaan malli voi arvioida haitattoman pitoisuuden pelkästään DOC-pitoisuudesta.

Sedimenttien metallikuorman ympäristöriskien arviointiin ei ole olemassa raja-arvoja lainsäädännössä, mutta samat lainalaisuudet vaikuttavat metallien käyttäytymiseen ja siten riskinarviointiin kuin pintavesissäkin. Sitovia ligandeja on vain enemmän ja olosuhteet ovat yleensä hapettomat. Tärkeimmiksi tekijöiksi ovat osoittautuneet sulfidit ja orgaaninen hiili, joiden avulla voidaan yksinkertaisesti arvioida sedimentin metallien biologista merkitystä.

Osatyön tavoitteena oli

- 1) Demonstroida yksinkertaisten bioligandimallien käyttö kaivosvesiä vastaanottavissa vesistöissä; mallien valinta ja rajoitukset
- 2) Demonstroida metallien yhteisvaikutusmallin periaatteet
- 3) Tuottaa toksisuustestiaineistoa BLM-mallien kalibrointiin ja kehittämiseen
- 4) Demonstroida sedimentin metallien riskinarviointimallien käyttö

5.2 Käyttäjystävälliset BLM-mallit

Euroopan yhteisössä on siirrytty nikkelin ja lyijyn vuosikeskiarvoon perustuvassa ympäristölaatu-ormissa (AA-EQS) biosaatavaan pitoisuuteen eli keskimääräiseen metallipitoisuuteen, jota ei saisi ylittää kemiallisen tilan arvioinnissa. Tarkoituksena on suojella herkimpiä eliöitä pitkäaikaiselta altistukselta. Vuosikeskiarvon laskemiseksi näytteitä otetaan mielellään kerran kuukaudessa ja määritettyjen metallipitoisuuksien muuntaminen biosaatavaksi tai turvallisiksi liukoiseksi pitoisuudeksi voidaan tehdä kolmella BLM-mallilla, jotka ovat kaikki excel-taulukkomuodossa ja vapaasti ladattavissa internetistä. Bio-met v4 (<https://bio-met.net/>) on eniten käytetty ja vaatii pH:n, ja kalsium- ja DOC -pitoisuudet. (malli arvioi turvallisen liukoisen metallipitoisuuden, biosaatavan metallin osuuden sekä, jos liukoinen metallipitoisuus on tiedossa, biosaatavan pitoisuuden ja riskikertoimen, joka on lasketun biosaatavan pitoisuuden suhde ympäristölaatuormiin). M-Bat (<http://www.wfduk.org/resources/rivers-lakes-metal-bioavailability-assessment-tool-m-bat>) pohjautuu Bio-met -dataan ja malliin mutta on hieman yksinkertaisempi. Alankomaissa kehitetty PNEC Pro v6 (<http://www.pnec-pro.com/>) on päivitetty vuoden 2018 alussa ja eroaa hieman taustalla olevan toksisuusaineiston, parametrien ja mallien osalta. Malli laskee turvallisen metallipitoisuuden, riskikertoimen ja todennäköisyyden sille, että mitattu metallipitoisuus ylittää turvallisen pitoisuuden. Lisäksi malli laskee joitakin tilastoarvoja aineistosta. Malli laskee jo pelkällä DOC-pitoisuudella mutta valinnaisia vedenlaatu-tietoja (Ca, Na, Mg, pH) kannattaa käyttää. <https://bio-met.net/>) on eniten käytetty ja vaatii pH:n, ja kalsium- ja DOC -pitoisuudet. (malli arvioi turvallisen liukoisen metallipitoisuuden, biosaatavan metallin osuuden sekä, jos liukoinen metallipitoisuus on tiedossa, biosaatavan pitoisuuden ja riskikertoimen, joka on lasketun biosaatavan pitoisuuden suhde ympäristölaatuormiin). M-Bat () pohjautuu Bio-met -dataan ja malliin mutta on hieman yksinkertaisempi. Alankomaissa kehitetty PNEC Pro v6 () on päivitetty vuoden 2018 alussa ja eroaa hieman taustalla olevan toksisuusaineiston, parametrien ja mallien osalta. Malli laskee turvallisen metallipitoisuuden, riskikertoimen ja todennäköisyyden sille, että mitattu metallipitoisuus ylittää turvallisen pitoisuuden. Lisäksi malli laskee joitakin tilastoarvoja aineistosta. Malli laskee jo pelkällä DOC-pitoisuudella mutta valinnaisia vedenlaatu-tietoja (Ca, Na, Mg, pH) kannattaa käyttää.

Käytännössä mallin valinta kannattaa tehdä Bio-metin ja PNEC Pron välillä koska M-Bat on sovitettu Iso-Britannian kansalliseen käyttöön ja Bio-met on sen paranneltu uudempi versio. Mallien tulosteiden perusteella Bio-met on käyttökelpoisempi ja monipuolisempi kuin PNEC Pro, ja siten soveltuu nykytietämyksen mukaan paremmin suomalaiseen seuranta- ja monitorointityöhön. Mallit antavat hieman erilaisia turvallisia pitoisuuksia etenkin sinkin kohdalla mutta kumpaakaan mallia ei voi pitää toista tarkempuna. Mallien kehittäjien kesken on menossa vertailu- ja muutostyö, jonka tarkoituksena on selvittää mistä erot johtuvat ja miten malleja voitaisiin muuttaa, jotta erot pysyisivät hyväksyttävänä. Todennäköisesti mallien yhdenmukaistaminen ei etene ja käyttäjät joutuvat tekemään valinnan saatavilla olevan vertailutiedon perusteella metalli- ja paikkakohtaisesti. Käyttäjien pitäisi myös aina tarkastaa, että sovellettava versio on uusin mahdollinen.

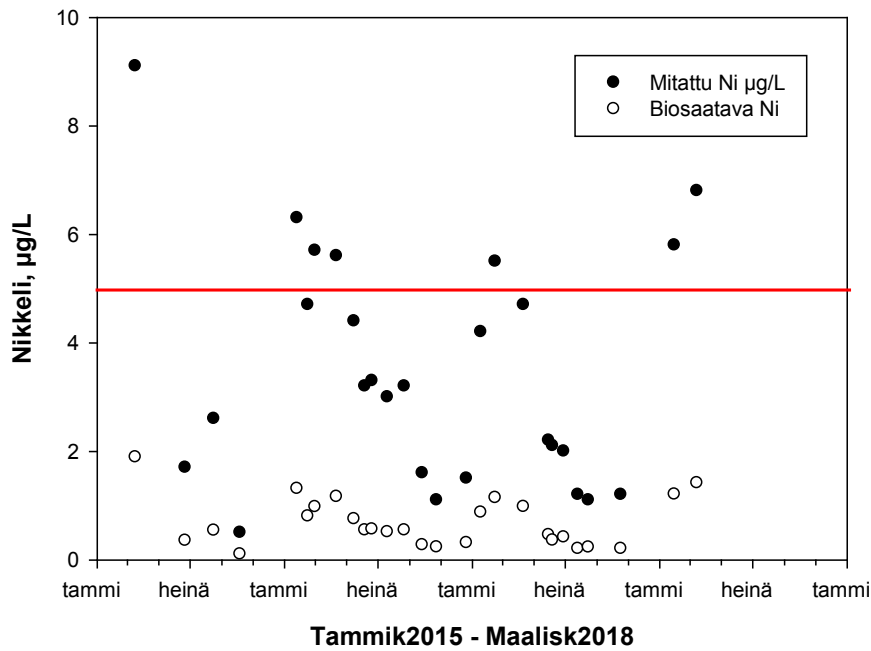
Kaikki mallit perustuvat toksisuustesti -aineistoihin, joiden tarkoituksena on selvittää vasteita aiheuttavat metallipitoisuudet erilaisissa vedenlaatuolosuhteissa. Tältä osin malleissa on rajoituksia sillä ne on testattu eli kalibroitu tietyissä olosuhteissa, jotka eivät aina vastaa kovin hyvin pehmeitä ja happamia suomalaisia ja pohjoismaalaisia vesityyppejä (Taulukko 1). Vedenlaatuolosuhteiden ollessa kalibrointi-rajojensa ulkopuolella mallituloksia pitää tarkastella kriittisesti. Mallien soveltamisesta, erityisesti liittyen EU:n lainsäädännön vaatimuksiin, on tekeillä EU:n laajuinen ohjedokumentti.

Taulukko 1. Bio-met- ja PNEC Pro- mallien vedenlaatuparametrien kalibrointialueet eri raskasmetalleille.

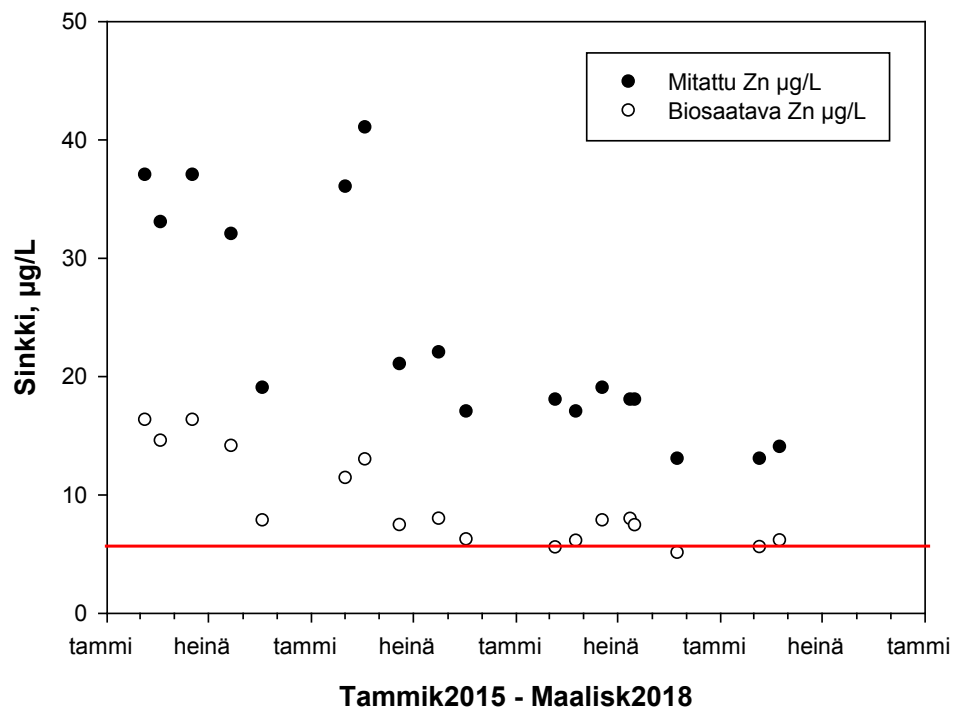
BLM-malli	Parametrit	Kupari	lyijy	Nikkeli	Sinkki
Bio-met	pH	6,0–8,5	6,3–8,4	6,5–8,7	5,5–8,5
PNEC Pro	pH	6,0–8,5	6,3–8,4	5,9–8,7	6,0–8,3
Bio-met	Kalsium (mg/L)	3,1–129	3,6–204	2,0–88	5,0–160
PNEC Pro	Kalsium (mg/L)	4,9–160	3,6–204	2,4–83	4,9–156
Bio-met	DOC (mg/L)	30	30	30	30
PNEC Pro	DOC (mg/L)	0,5–20,4	2,1–22,4	2,5–25,8	0,3–22,9

Nikkelin osalta tiedetään, että pH:n laskiessa lisääntynyt protonien (H⁺) määrä kilpailee nikkeli-ionin kanssa solukalvoläpäisystä ja metallin biosaattavuus pienenee pH:n laskiessa. Muiden metallien osalta tilanne ei ole näin yksinkertainen ja riskinarvioinnissa kannattaa seurata ympäristöhallinnon ohjetta (Ympäristöministeriö 2018). Metallien taustapitoisuuksien ollessa esimerkiksi geologisista syistä keskimääräistä selvästi korkeammat, voidaan olettaa että eliöstö on sopeutunut näihin olosuhteisiin ja mitattua liukoisesta pitoisuudesta voidaan vähentää tausta (Ympäristöministeriö 2018). Ympäristöministeriön ohjeen julkaisemisen jälkeen myös lyijy on lisätty käyttäjäystävällisiin BLM-malleihin, ja niiden käyttö on suositeltavaa DOC:n huomioivan lyijykaavan sijaan silloin jos yksinkertaisen DOC-mallin biosaattavat lyijypitoisuudet ylittävät biosaattavan ympäristönlautunormin. Lyijyn kohdalla myös ns. täydellinen BLM-malli on helposti saatavissa (www.leadblm.com) ja sovellettavissa jos kattavia vedenlaatu-tietoja on saatavilla.

Talvivaaran alueen vesistöistä on kerätty kattavasti vedenlaatu-tietoja ja raskasmetallipitoisuuksia kivi- ja jätevesien seurannan tarpeisiin. Seuraavassa esimerkikuvassa (Kuva 33) on kohdemetalliksi valittu nikkeli koska sillä on biosaattava vuosikeskiarvoon perustuva ympäristönlautunormi, ja toisin kuin lyijyllä, pitoisuudet ylittävät määritysrajan. Suomessa vain näillä kahdella metallilla on ympäristönlautunormina biosaattava -pitoisuus. Jormasjärven kohdalla mitatuista liukoisista pitoisuuksista on vähennetty GTK:n arvioima nikkelitausta (2 µg/l) ja verrattu suoraan EU direktiivin ympäristönlautunormiin (AA-EQS, 4 µg/l). Muiden järvien kohdalla verrokkina on suomalainen, yleisen taustan sisältävä normi (5 µg/l). Ruotsissa on käytössä biosaattavat vuosikeskiarvoiset ympäristönlautunormit myös sinkille ja kuparille. Jormasjärven (Jor3) hypolimnionissa sinkin biosaattavat kuukausittaiset pitoisuudet (2015 - 2017) pääsääntöisesti ylittävät ruotsalaisen normin (Kuva 34), joka näkyy myös korkeina vuosikeskiarvoina (Taulukko 2). Taulukkoon 2 on koottu esimerkkeinä Talvivaaran alueen pintavesikohteiden vuosikeskiarvoista laskettuja riskikertomia nikkelille ja sinkille. Yli yhden olevat arvot viittaavat lautunormin ylitykseen. Sinkin osalta on siis sovellettu ruotsalaista normia mutta metallin kohdalla ei ole harkittu taustan merkitystä ja se on asetettu mallissa nolllaksi.



Kuva 33. Nikkelin mitatut liukoiset ja lasketut (Bio-met) biosaatavat pitoisuudet (µg/L) Nuasjärven hypolimnionissa (näytepiste Nj23). Vuosikeskiarvoinen ympäristölaatu-normi (AA-EQS; 5 µg/L) on osoitettu punaisella viivalla.



Kuva 34. Sinkin mitatut liukoiset ja lasketut (Bio-met) biosaatavat pitoisuudet (µg/L) Jormasjärven hypolimnionissa (näytepiste Jor3). Ruotsalainen vuosikeskiarvoinen ympäristölaatu-normi (AA-EQS; 5,5 µg/L) on osoitettu punaisella viivalla.

Taulukko 2. Talvivaaran alueen seurantakohteiden nikkelin ja sinkin biosaatavaan vuosikeskiarvoon perustuvia riskikertoimia, joissa laskettu biosaatavapitoisuus (Bio-met) on jaettu ympäristölaatu normilla.

Kohde	Näytepiste	Syvyys	2015 _{Ni}	2016 _{Ni}	2017 _{Ni}	2015 _{Zn}	2016 _{Zn}	2017 _{Zn}
Lumijoki	Silta	-	0,30	0,26	0,16	0,86	0,51	0,38
Kivijärvi	Kiv7	epil	0,33	0,21	0,17	0,76	0,49	0,41
Laakajärvi	Laakaj13	hypol	0,29	0,09	0,08	0,84	0,31	0,27
Kolmisoppi		epil	0,31	0,16	0,18	1,35	0,63	0,77
Jormasjärvi	Jor3	hypol	0,51	0,36	0,30	2,51	1,67	1,20
Nuasjärvi	Nj23	hypol	0,14	0,13	0,11	0,58	0,59	0,39
Talvijoki		-	0,68	0,63	0,71	4,87	1,79	5,90

5.3 Yhteisvaikutusmalli metallien ympäristöriskinarvioinnissa

Haitta-aineiden ympäristöriskinarviointia tehdään EU-maissa yksittäisten aineiden kautta asettamalla niille sallittuja pitoisuuksia pintavesissä. Jätevedet ovat kuitenkin puhdistettuina sekoitteita, joiden riskiä on vaikea arvioida nykyisen menetelmän avulla. Haitta-aineilla voi olla monenlaisia yhteisvaikutuksen muotoja. Ne voivat vahvistaa tai jopa vähentää toistensa vaikutuksia eliöissä tai olla täysin toisistaan riippumattomia. Raskasmetallien osalta on esitetty teoria, jossa niiden vaikutus eliössä summautuu, koska niiden koko ja rakenne muistuttavat toisiaan ja siten myös niiden vaikutukset ilmenevät eliöissä samalla tavalla. Käyttäytymisen yhdenmukaisuudesta todistaa niiden keskinäinen kilpailu solukalvoläpäisevyydessä samankaltaisten ionien (Ca, Mg) kanssa, jota hyödynnetäänkin BLM-malleissa. Toksikodynamiikka olisi kuitenkin toisistaan riippumatonta, jolloin ne eivät lisäisi tai vähentäisi toistensa vaikutusta eliössä. Teorian mukaan raskasmetallien riskisuhteet voidaan laskea yhteen.

$$\sum_i \frac{C_i}{EQS_i} = \frac{C_{Cd}}{EQS_{Cd}} + \frac{C_{Cu}}{EQS_{Cu}} + \frac{C_{Pb}}{EQS_{Pb}} + \frac{C_{Ni}}{EQS_{Ni}} + \frac{C_{Zn}}{EQS_{Zn}} \quad (7)$$

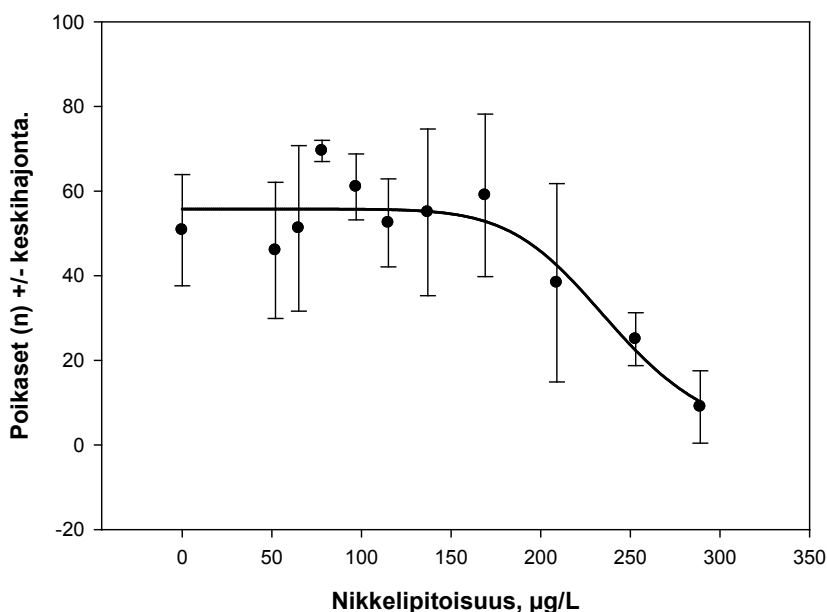
Kaavassa (7) metallien mitattu pitoisuus (C) jaetaan ympäristölaatu normilla (EQS) ja summataan yhteen riskisuhteen määrittämiseksi ja jos summa on yli yhden, riski haittavaikutuksiin on kasvanut. Edellä esitettyä Talvivaaran aineistoa on hyödynnetty seuraavissa riskikerroinlaskuissa (Taulukko 3), joissa kadmiumin ja nikkelin ympäristölaatu normina (EQS) käytetään suomalaisen asetuksen arvoja ja sinkin ja kuparin kohdalla ruotsalaisia biosaatavia ympäristölaatu normeja (Cu 0,5 µg/l ja Zn 5,5 µg/l). Kadmiumin laatu normina on liukoinen pitoisuus, joka ottaa veden kovuuden huomioon suomalaisen asetuksen mukaisesti.

Taulukko 3. Talvivaaran alueen seurantakohteiden nikkelin, sinkin ja kuparin biosaatavaan (Bio-met) vuosikeskiarvoon sekä kadmiumin liukoiseen vuosikeskiarvoon perustuvat yhteenlasketut riskikertoimet.

Kohde	Näytepiste	Syvyys	2015 _{Ni,Zn,Cd,Cu}	2016 _{Ni,Zn,Cd,Cu}	2017 _{Ni,Zn,Cd,Cu}
Lumijoki	Silta	-	1,91	1,51	0,99
Kivijärvi	Kiv7	epil	1,66	1,02	0,82
Laakajärvi	Laakaj13	hypol	1,67	0,64	0,56
Kolmisoppi		epil	2,79	1,37	1,49
Jormasjärvi	Jor3	hypol	4,54	3,21	2,10
Nuasjärvi	Nj23	hypol	1,06	1,04	0,79
Talvijoki		-	10,30	4,18	12,02

5.4 Toksisuustestit

Ympäristön laatumormeja ei voida asettaa, ellei tiedetä millaiset pitoisuudet ovat haitallisia eliöstölle. Sitä varten tarvitaan biotestejä eri lajeilla. Tarkempien BLM-mallien rakentaminen vaatii myös toksisuustestiaineistoa erilaisissa vedenlaatuolosuhteissa ja erityisesti silloin kun aineistoa on puutteellisesti mallin kalibrointiolosuhteiden (Taulukko 1) ulkopuolella. Taustalla oleva aineisto määrittää osaltaan miten hyvin Bio-met BLM-malli onnistuu arvioimaan biosaatavia ja turvallisia metallipitoisuuksia suomalaisissa vesissä. KaiHali-hanke on pieneltä osaltaan tukenut tätä työtä, jota on pääasiassa tehty Suomen ympäristökeskuksen ja Pohjoismaiden ministerineuvoston rahoituksella kansainvälisessä projektissa. Projektissa on tehty kroonisia toksisuuskokeita nikkelillä, sinkillä ja kuparilla kolmella akvaattisella lajilla tyypillisissä pohjoismaalaisissa vesissä ja laskettu EC10 tai NOEC pitoisuuksia. Testivesien vedenlaadun ja käytettyjen altistuspitoisuuksien perusteella on Bio-met mallin taustalla olevalla täydellisellä BLM-mallilla laskettu vastaavat EC10 pitoisuudet testivesissä ja siten arvioitu mallin toimivuutta suhteessa empiiriseen toksisuustestiaineistoon. Esimerkiksi Särkilammen (Lieksa) humuspitoisessa (DOC 17 mg/L) vedessä *Daphnia longispina* -vesikirppujen poikastuotto väheni 10 % kun nikkelipitoisuus oli 188 µg/L (EC10, Kuva 35). Täydellinen BLM-malli arvioi vedenlaadun perusteella vastaavaksi pitoisuudeksi 291 µg/L. Pienemmät kuin kaksinkertaiset erot hyväksytään yleensä mallin ja mitatun tuloksen väliseksi eroksi. Testiaineisto- ja mallivertailutulokset tullaan julkaisemaan vertaisarvioidussa tieteellisessä lehdessä.



Kuva 35. *Daphnia longispina* vesikirppujen keskimääräinen poikastuotto (y) kolmen viikon nikkelialtistuksessa (x) Särkilammen (Lieksa) vedessä sekä aineistoon sovitettu regressiomalli.

5.5 Sedimenttien riskinarviointi

Raskasmetallien vahva taipumus sitoutua orgaanisiin ja epäorgaanisiin ligandeihin esimerkiksi partikkelien pinnoille tai humukseen johtaa niiden sedimentoitumiseen järvissä. Sedimenttien ominaisuudet vaikuttavat vahvasti metallien käyttäytymiseen sillä orgaaninen aines, raudan ja mangaanin hydroksidit

sekä hapettomissa oloissa sulfidit sitovat metalli-ioneita. Jo 1980-luvulla on todettu, että sedimentin huokosvedessä vapaana olevat ionit muodostavat pääasiallisen biosaatavan osuuden kokonaissedimenttipitoisuudesta. Toki sedimenttiä ravintona käyttäville eliöille partikkeleihin sitoutuneet voivat olla toinen merkittävä metallien lähde.

Huokosveden metallipitoisuuksia voidaan käyttää avuksi arvioitaessa sedimenttien haitallisuutta yksinkertaisesti soveltamalla pintavesien ympäristölaatumnormia laskemalla riskikerroin.

$$\frac{C_i}{EQS_i} \geq 1 \quad (8)$$

Jos metallin i huokosvesipitoisuus ylittää sen pintavesille annetun ympäristölaatumormin, on mahdollista, että haittavaikutuksia esiintyy. Menetelmässä on kuitenkin useita epävarmuustekijöitä. Pintavesien EQS perustuu pääasiassa pintavesilajien toksisuustestiaineistoon ja vaikkakin sukulaislajien vasteiden rinnastaminen toisiinsa on tavallista mallikäytössä, eroja todennäköisesti syntyisi sedimenttinormien muodostamisessa. Huokosveden kemiallinen laatu vaikuttaa metallien biosaatavuuteen samalla tavalla kuin pintavesissäkin ja erityisesti liukoinen hiili ja kationit pienentävät haitallista pitoisuutta. Riskikerroimen ollessa yli yhden on kuitenkin perusteita tutkia sedimentin haitallisuutta tarkemmin ja mielellään yhdessä seuraavan menetelmän kanssa.

Tavallisesti vain sedimentin ohut pintakerros on hapellinen vaikka syvänteen alusvedessä on happea. Olettaen, että pääosa kerrostuneesta sedimentistä on hapetonta vallitsevat olosuhteet, joissa sulfidit sitovat metalleja tehokkaasti järjestyksessä kupari > lyijy > kadmium > sinkki > nikkeli > rauta. Käytännössä tämä tarkoittaa, että muut metallit syrjäyttävät raudan rautasulfidista (FeS) ja muodostavat huonosti liukenevia metallisulfideja (esim. CdS). Tällöin huokosveteen jää hyvin vähän vapaata, biosaatavaa metallia. Monosulfidin määrää ja samalla sedimentin metallin sitomiskapasiteettia voidaan arvioida uuttamalla sedimentin monosulfidit 1N suolahapolla (acid volatile sulfide; AVS) ja vertaamalla sen moolimäärää uutossa vapautuneen metallin moolimäärään (simultaneously extracted metal, SEM) vähentämällä AVS SEM arvosta (U.S. EPA 2005). Jos luku on pienempi kuin nolla, on todennäköistä että metalli ei aiheuta sedimentissä toksisuutta koska se esiintyy pääosin veteen liukenemattomassa sulfidimuodossa. Kaava perustuu havaintoon, että yksi mooli AVS-sulfidia sitoo yhden moolin SEM-metallia. Samalla tavalla kuin pintavesissäkin, voimme olettaa metallien yhteisvaikutuksen eliöissä perustuvan additiivisuuteen ja summautuvan. Vapaaksi jääneet raskasmetalli-ionit määrittelevät sedimentin mahdollisen haitallisuuden.

$$\sum SEM - AVS \leq 0 \quad (9)$$

Tällöin raskasmetallien moolisummapitoisuutta verrataan moolisulfidipitoisuuteen ja kaavan mukaiset pitoisuudet viittaavat haitattomuuteen raskasmetallien osalta. Tärkeää on kuitenkin huomata, että nollaa suuremmat riskikerroimet eivät automaattisesti johda raskasmetallien aiheuttamaan haitallisuuteen/myrkyllisyyteen, sillä muutkin sedimentin tekijät vaikuttavat metallien käyttäytymiseen. SEM-AVS teoriaa testaamalla on kuitenkin todettu sen selittävän hyvin eliöiden vasteita sedimenttien toksisuustesteissä. Monosulfidien lisäksi myös orgaaninen hiili (OC) sitoo raskasmetalleja tehokkaasti ja

metallisulfidisitoutumisen ulkopuolelle jääneet metalli-ionit voivat sitoutua sedimentin hiileen. Orgaanisen hiilen osuudella (fOC) korjattu parametri erotteleekin akuutisti toksiset sedimentit haitattomista vielä paremmin kuin pelkkä SEM-AVS menetelmä.

$$(\Sigma SEM - AVS) / f_{OC} \leq 130 \mu\text{mol} / g_{OC} \quad (10)$$

Sedimenttitestien perusteella 130 $\mu\text{mol}/g_{OC}$ voi toimia raja-arvona, jonka ylittävät sedimentit saattavat olla akuutisti haitallisia pohjaeliöille siten että sedimenteissä välillä 130 - 3000 $\mu\text{mol}/g_{OC}$ esiintyy sekä haitallisia että haitattomia näytteitä ja yli 3000 $\mu\text{mol}/g_{OC}$ sedimentit ovat jo pääsääntöisesti akuutisti haitallisia (U.S. EPA 2005). Kroonisissa, pitempiaikaisissa altistuksissa haittavaikutuksia voi esiintyä jo 130 - 3000 $\mu\text{mol}/g_{OC}$ näytteissä. Nämä hiilikorjaukseen perustuvat raja-arvot ovat suuntaa-antavia ja erityisesti pidempiaikaisia vaikutuksia arvioitaessa suositellaan kroonisia biotestejä sedimenttien pohja-eläimillä.

Sedimenttien kontaminoitumisen ekologista riskinarviointia tehdään Suomessa kovin vähän ja niinpä riskinarvioinnissa tarpeellisia analyysituloksia on vähän saatavilla. Tässä projektissa hyödynnetään GTK:n aineistoa Pyhäjärveltä (2007) ja Talvivaaran Kivijärveltä (2018) (Taulukko 4). Aineiston perusteella kummassakin järvessä sulfidien määrä riittää sitomaan raskasmetallit metallisulfideiksi ja hiilen sitomiskapasiteettia ei edes teoriassa tarvita. Käytännössä emme kuitenkaan tiedä sitoutumisjärjestystä ja metalleja on todennäköisesti sitoutuneena sekä sulfideihin että hiileen ja muihin ligandeihin.

Taulukko 4. AVS-SEM uuton tulokset Pyhäjärven ja Kivijärven sedimenttinäytteissä. Aineisto GTK.

$\mu\text{mol}/g$ kuivapaino	Pyhäjärvi, Pyhäsalmi	Pyhäjärvi, Junttiselkä	Talvivaara, Kivijärvi
AVS	2,50	330	4,05
SEM Ni	0,14	0,12	0,158
SEM Zn	2,1	6,7	0,156
SEM Cd	0,007	0,021	0,0003
SEM Pb	0,05	0,12	0,002
SEM Cu	0,21	0,71	0,013
SEM Yhteensä	2,51	7,67	0,33
SEM-AVS	0,01	-322	-3,7
Hiilen osuus (fOC)	0,08	0,08	0,21
(SEM-AVS)/fOC	0,125	-4025	-18

5.6 Yhteenveto

Raskasmetallien ympäristöriskinarviointi on kehittynyt viime vuosina ja tutkimuksen havainnot ovat siirtyneet uusiksi menettelytavoiksi Euroopan yhteisön lainsäädäntöönkin. Tämä on asettanut haasteita käytännön riskinarviointityötä tekeville ympäristöhallinnossa ja yrityksissä. Pintavesien turvallisen metallipitoisuuden monitorointi ympäristölaatu normien avulla vaatii keinoja arvioida biosaatavaa pitoisuutta ja ymmärrystä metallien käyttäytymisessä vesiympäristössä. Tällä hetkellä yksinkertaisiksi ja hallinnon tarpeisiin riittäviksi menetelmiksi on tarjolla kaksi BLM-mallia, joista Bio-met on käyttökelpoisin. Paikkakohtainen, vedenlaatuun perustuva metallien riskinarviointi muodostuu kuormituskohteissa ajan myötä rutiiniksi kun suunnitteluvaiheessa huomioidaan harvemmin mitattujen parametrien tarve

(Ca, DOC) sekä riittävän usein toteutettu näytteenotto. Pintavesien metallipitoisuuksien monitoroinnin ja turvallisten pitoisuuksien asettaminen lainsäädännön kautta laajenee toivottavasti myös muihin metalleihin kuin lyijyyn ja nikkeliin. Projektissa esiteltyä metallien yhteisvaikutusmallia voi käyttää arvioimaan jätevesien kokonaisvaikutuksia vesistöissä, mutta muistaen että se on teoreettinen lähestymistapa ja siten vain suuntaa antava.

Sedimentit ovat edelleen vesistöjen suojelun kannalta unohdettu osa vesiympäristöä vaikka ne toimivat haitta-ainepäästöjen varastoina ja lähteinä. Ilman laatunormeja ympäristöriskinarviointi on vaikeaa mutta metallikuorman merkitystä sedimentin eliölle voidaan arvioida huokosveden kautta soveltamalla pintavesinormeja, mittaamalla metallien kokonaismäärää ja niitä sitovia yhdisteitä sedimentin kiintoaineessa tai tekemällä paikallisilla lajeilla sedimenttien biotestejä. Suomessa olisi tarve kansalliselle sedimenttistrategialle, jossa kartoitetaan likaantuneet kohteet, kuvataan riskinarviointimenetelmät sekä ehdotetaan laatunormeja ja toimenpiderajoja puhdistustoimenpiteille.

LÄHTEET

- Merrington G., Peters A. & Schlegel C.E. 2016. Accounting for metal bioavailability in assessing water quality: A step change? *Environ. Toxicol. Chem.* 35: 257-265.
- U.S. EPA 2005. Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver, and zinc). United States Environmental Protection Agency. EPA-600-R-02-011. Office of Research and Development, Washington, DC 20460.
- Ympäristöministeriö 2018. Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen. Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Kangas Ari (Toim.). Ympäristöministeriön raportteja 19/2018. 169 s.

6 Sedimentin geokemiallisten olojen muuttuminen kaivoskuormituksessa

Auri Koivuhuhta, Tatu Lahtinen, Jari Mäkinen

6.1 Johdanto

Sedimentin geokemiallisten olojen muuttuminen kaivosvesien kuormituksessa kuvataan seuraavissa kappaleissa. Osatehtävässä (OT2, TP3) on kerätty hyvin laajalti järvisedimentti-, huokos- ja alusvesiaineistoa, hyödyntäen lisäksi Geologian tutkimuskeskuksen olemassa olevia järvisedimenttiaineistoja verraten niitä projektissa hankittuihin aineistoihin. Tarkoituksena on ollut arvioida miten sedimentin ja huokosveden geokemialliset olot muuttuvat tyypillisessä kaivoskuormituksessa ja miten nämä muutokset vaikuttavat haitta-aineiden käyttäytymiseen ja ympäristöriskeihin. Tavoitteena on ollut luoda helposti hyödynnettävä tietopohja ja vertailuaineisto sellaisista sedimentin ja huokosveden ominaisuuksista, joita voidaan hyödyntää käytännön hoito- ja kunnostustyössä sekä vaikutuksien ennustamisessa.

6.2 Aineistot ja menetelmät

Tässä KaiHali -hankkeen osatehtävässä on kerätty sedimentti- ja vesinäytteitä kaivosten vaikutusalueella olevista järivistä sekä niiden läheltä valituista järivistä, joihin kaivostoiminnan ei ole oletettu vaikuttavan. Tutkimusalue on painottunut Pohjois- ja Itä-Suomeen. Järvikohteet sijoittuvat Pohjois-Pohjanmaalle, Kainuuseen, Pohjois-Karjalaan ja Pohjois-Savoon. Järviluettelo on nähtävissä *Tutkimusjärvet*-liitteessä (Liite 2). Tutkittuja järvikohteita on yhteensä 21, joista kaivosvaikutteisia järviä on 12 ja kaivosvaikutteisten järvien vertailujärviä yhdeksän.

Järvikohtaisten tulosten tarkastelun lisäksi aineistoa on tarkasteltu järvipareittain, joiksi on valikoitunut yhteensä kahdeksan paria. Järviparit ovat nähtävissä liitteessä 1. Vertailujärviparin valinnassa on pyritty löytämään vertailujärvi, joka on kooltaan ja tyypiltään samankaltainen kuin kaivosvaikutteinen järvi sekä sijainniltaan lähellä sitä ollen kuitenkin kaivostoiminnan vaikutuksen ulkopuolella.

Jokaisesta tutkitusta järvestä on otettu sedimenttinäytteitä Limnos- tai Kajak-näytteenottimella. Yhdestä sedimenttinäytteestä on erotettu kerrospaksuudeltaan erikokoisia viipaleita. Sedimenttinäytteen yhden viipaleen paksuus on vaihdellut yhdestä kuuteen senttimetriin. Sedimenttinäytteistä alkuainepitoisuudet on määritetty typpihappouutolla (EPA 3051) ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoilla (monimetallimääritys). KaiHali-hankkeessa näytteenottoja on tehty vuoden ympäri, painottuen suurimmaksi osaksi huhtikesäkuuhun vuosina 2016–2017. Lisäksi GTK:n tekemiä aiempia järvisedimenttitutkimusten tuloksia on hyödynnetty, joten tarkasteltavia tuloksia on kaiken kaikkiaan vuosilta 2012–2018. Sedimentti- ja huokosvesitulosten tarkastelu on keskitetty sedimentin pintakerroksesta (0–6 cm) saatuihin mittaus- ja analyysituloksiin, jotta aineiston tarkastelu olisi mahdollisimman yhtenäistä. Mäkinen (2019) on todennut, että Suomessa järvien keskimääräisen akkumulaationopeuden mukaan 2 cm:n kerros sedimentissä edustaa n. 10 vuoden kertymää. Tällöin tässä tekstissä esitetyt sedimenttien pitoisuudet vastaisivat yleistäen noin 30 vuoden kertymää. Kertymän arviointiin vaikuttavat kuitenkin monet tekijät, kuten sedimentin tiivistyminen ja pohjan virtaukset.

Sedimenttinäytteistä on otettu maastossa huokosvesinäytteet alipaineella toimivalla huokosvesike-räimellä. Huokosvesinäytteet on otettu tutkituista sedimenttinäytteistä, poikkeuksena vuonna 2018 ke-väällä otettu sedimenttinäyte Kiantajärveltä. Tällöin on otettu kaksi sedimenttinäytettä läheltä toisiaan, joista toisesta on tehty huokosvesimääritykset ja toisesta sedimentin alkuainemääritykset. Huokosvedet on suodatettu 0,2 µm suodattimen lävitse, jonka jälkeen niistä on määritetty liukoiset alkuainepitoisuu-det ICP-MS-tekniikalla (monimetallimäärittäminen). Tässä käsitellään muitakin kuin KaiHali-hankkeen tut-kimustuloksia, kuten sedimentti- ja huokosvesituloksia neljästä järvestä vuonna 2013 huhti- ja loka-kuussa (Väänänen ym., 2016). Tuolloin sedimentin huokosvesi oli otettu keinojuurilla eli nk. rhizoneilla (huokoskoko 0,12–0,18 mm) ja tutkimusjärvet olivat Pyhäjärven Kirkkoselkä ja Junttiselkä sekä Laaka-järvi ja Sysmäjärvi.

Lisäksi osasta tutkituista järvistä on otettu sedimenttinäytteenoton yhteydessä alusvesinäyte Kajak-näytteenottimella välittömästi sedimentin yläpuolisesta alusvedestä, 0–10 cm etäisyydeltä sedimentin pinnasta. Alusvesinäyte on erotettu sedimentin päältä keinojuurilla tai imemällä näyte ruiskuun. Kum-mallakin tavalla alusvesinäyte on suodatettu joko 0,2 µm tai 0,45 µm suodattimen lävitse maastossa tai vuorokauden sisällä näytteenotosta. Kaikista alusvesinäytteistä on määritetty liukoiset alkuainepitoisuu-det. Nämä monimetallimääritykset on tehty ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoilla.

Näytteenoton yhteydessä osasta alusvesi- ja sedimenttinäytteitä mitattiin sähkönjohtavuus (EC), hape-tuspelkistyspotentiaali (orp), pH ja lämpötila. Sedimentin huokosvesinäytteistä mitattiin pH. Pelkistysti-la (orp) mitattiin platinaelektrodilla ja tulokset ilmoitetaan tässä tutkimuksessa suoraan platinaelektrodi-lukemina.

6.3 Tulosten käsittely ja esittäminen

Sedimentti-, alusvesi- ja huokosvesiaineistot on jaettu kaivosvaikutteisiin ja vertailujärviin. Tulosten tarkastelun ulkopuolelle on jätetty rinnakkaisnäytteiden ja uusintamittausten tulokset. Sedimentti- ja huokosvesituloksista on huomioitu 0–6 cm:n syvyydeltä otettujen näytteiden tulokset. Alkuaineiden eri mittaustekniikoilla (ICP-MS ja ICP-OES) saadut tulokset yhdistettiin.

Sekä kaivosvaikutteisten että vertailujärvien osalta havaittiin aineiston epätasainen jakauma, johtuen siitä, että joistain järvistä oli huomattavasti enemmän tuloksia kuin toisista. Esimerkiksi kaivosvaikut-teisten järvien sedimenteistä analyysituloksia oli Nuasjärveltä 20 ja Laakajärveltä 25, kun taas muissa järvissä määrä vaihteli 1–5 välillä. Tätä aineiston epätasaista jakautumista on korjattu käyttämällä kun-kin järven eri analyysituloksien mediaanitulosta sekä graafisissa esityksissä että tilastollisten tunnuslu-kujen laskennan pohjana. Usein tilastollisten aineistojen kanssa, joiden frekvenssiluku on pieni, on mie-lekäästä käyttää keskilukuna mediaania. Mediaani toimii tällöin aritmeettista keskiarvoa paremmin, koska tällöin etenkin pienissä aineistoissa keskiarvoon voimakkaasti vaikuttavat poikkeuksellisen suuret tai pienet arvot eivät korostu tulosten tarkastelussa. Mikäli yhdistettäviä näytetuloksia oli parillinen määrä, niin tällöin on käytetty mediaanina kahden keskimmäisen luvun keskiarvoa.

Edellä mainituista käsitellyistä tuloksista on laskettu tilastollisia tunnuslukuja, joista on esitetty vali-koiduille muuttujille minimi, mediaani, maksimi ja keskihajonta (*Kaivosvaikutteisten ja vertailujärvien kootut tulokset*-liite 3a). Eri muuttujien tuloksia, joissa yli puolet tuloksista on jäänyt alle määrittäysrajan, ei ole huomioitu. Tekstin yhteydessä on esitetty laatikko- ja viiksikaavioita (*boxplot*) alumiinille (Al), koboltille (Co), raudalle (Fe), mangaanille (Mn), natriumille (Na) ja nikkelille (Ni). Kuvaajat laadittiin IBM Statistics 25-ohjelmistolla. Tilastolliset tunnusluvut taas laskettiin Microsoft Excel 2013-ohjelmistolla. Aineiston epävarmuuksia aineistonkäsittelyssä on käsitelty tarkemmin myöhemmin 6.7 *Tulosten epävarmuudet*-kappaleessa.

6.4 Kaivostoiminnan vaikutus sedimenttien, huokosveden ja alusveden geokemiallisiin ominaisuuksiin

6.4.1 Kaivostoiminnan vaikutus pintasedimenttien ominaisuuksiin

Geologian tutkimuskeskus on tehnyt useita sedimenttitutkimuksia, joissa on kartoitettu luontaisia sedimenttipitoisuuksia sekä kaivostoiminnan vaikutusta järvisedimentteihin. Mäkisen ja Pajusen (2005) mukaan Suomen ja Ruotsin keskisuurien järvien sedimenttien luontaiset mediaanipitoisuudet nähdään taulukossa 5. Keskiarvona esitettyinä pitoisuudet ovat osin hieman suurempia kuin mediaaniarvot. Katso myös Mäkinen (2019a).

Mäkisen (2006) julkaisemattomasta sedimenttiaineistosta valittiin viisi keskisuurta järveä vertailujärviksi sedimentin fysikaalis-kemiallisten muuttujien (pH, orp, EC) vertailuun. Kyseiset järvet olivat Honkanen, Kivijärvi Pohjois-Savossa, Älänne, Keitele ja Pielavesi. Keitele-järvestä oli kolmesta ja Pielavesi-järvestä kahdesta mittauspisteestä mittaustulokset. Jokaista mittauspisteestä oli tehty mittaukset sedimentistä yhden tai kahden senttimetrin viipaleista. Tulokset jaettiin 0–10 cm ja 10–30 cm syvyyden mukaisesti ja niistä laskettiin keskiarvot. Yhteensä mittauspisteitä oli siten kahdeksan. Alla esitetyt tulokset ovat siten kahdeksan pH- ja hapetus-pelkistysmittaustuloksen ja seitsemän sähkönjohtavuusmittaustuloksen keskiarvoja. Syvemmältä mitattuja arvoja (10–30 cm) voidaan pitää luontaisina sedimentin olosuhteina. Tulosten perusteella Suomessa keskisuurten järvien sedimenttien keskimääräinen pH-arvo vaihtelee välillä 6,60–7,73 pintasedimentissä (0–10 cm) ja välillä 6,52–7,21 syvemmillä sedimentissä (10–30 cm). Hapetus-pelkistyspotentiaali (orp) vaihtelee keskimäärin pintasedimentissä välillä -137 mV – 50 mV ja syvemmillä -155 mV–19 mV sekä sähkönjohtavuus pintasedimentissä välillä 39–138 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja syvemmillä välillä 43–155 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Saman järven eri mittauspisteissä muuttujat voivat vaihdella. Esimerkiksi Keitele-järven kolmessa eri kohdassa pH vaihteli pintasedimentissä keskimäärin välillä 6,8–7,3; orp välillä -137 mV–10 mV ja EC välillä 93–127 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pielavesi-järvessä keskimääräinen pH-vaihtelu oli 6,9–7,1; orp -22 mV – -23 mV ja EC 132–138 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (Mäkinen, 2006)

Kohdekohtaisesti pintasedimenttien fysikaalis-kemiallista tilaa on mitattu vuonna 2007 mm. Pyhäjärvelä, jossa hapetus-pelkistyspotentiaali on vaihdellut välillä -400...+113 mV. Suurimmillaan arvot ovat olleet kesän alussa ja alentuneet loppukesällä. (Mäkinen ym. 2007) Samaan aikaan Pyhäjärven vedessä on puolestaan mitattu hapettavia olosuhteita (orp 170...328 mV). Veden pH-arvo on ollut keskimäärin 6,5 alentuen keväällä arvoon 5. Sähkönjohtavuus on vaihdellut välillä 350–1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (Räisänen ym. 2007). Muissa tutkimuksissa kaivosalueiden läheisyydessä sijaitsevien järvien pintasedimenteissä on havaittu pelkistävät olosuhteet (negatiivinen orp-arvo), pH-arvoja välillä 5–8 ja sähkönjohtavuusluke-mia välillä 180–230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Räisänen 2015; Ramboll 2018). Yleistäen voidaan todeta, että sedimentin pintaosissa vallitsee pelkistävät olosuhteet ja sähkönjohtavuus voi olla hyvinkin suuri. pH-arvoon vaikuttavat kaivostoiminnan päästöt ja niiden käsittelyssä käytetyt kemikaalit ja yhdisteet.

Kaivostoiminnan vaikutukset eivät kuitenkaan ole yksiselitteisiä. Kohteellisissa tutkimuksissa mm. Pyhäjärven sedimenteissä kaivostoiminnan on todettu näkyvän merkittävästi kuparin, sinkin ja rikin pitoisuuksissa sekä vähäisemmässä määrin mm. kalsiumin, lyijyn ja arseenin osalta (Mäkinen ym. 2007). Kaavin Luikonlahdella tutkimuskohteena olleesta kaivosalueen läheisestä pienestä Palolammen järvestä tulokset puolestaan osoittivat, että sedimentin happipitoisuus oli pienentynyt jo ennen kaivostoiminnan alkamista, mikä kytkeytyi todennäköisesti lammen luontaiseen rehevöitymiseen (Tenhola ym. 2015).

Avoimen tietopalvelun Hertta-tietokannasta haettiin tietoa järvien veden pH-arvoista ja sähkönjohtavuuslukemista, joita verrattiin alusvesituloksiin. Tiedonhaun aikaväliksi asetettiin 1.1.2010–12.1.2018 ja haetut tulokset olivat vesimassan puolivälistä mitattuja. Kaikkien tulosten perusteella Kainuun alueen järvissä pH vaihtelee välillä 3,5–7,8 (med. 6,40, n=2258) sekä EC välillä 10–14300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (med. 497

$\mu\text{S}/\text{cm}$ ja maks. $14300 \mu\text{S}/\text{cm}$, $n=2207$). Mikäli Kivijärven, Kolmisopen ja Salmisen EC-tulokset jätetään huomioimatta, niin mediaaniarvo laskee $52 \mu\text{S}/\text{cm}$ ($n=2005$). Tällöin pH vaihtelee välillä 4,8–7,8 ja mediaaniarvo 6,4 pysyy samana ($n=2036$). (Syke, ELY-keskukset)

6.4.2 Vertailujärvien sedimenttien alkuainepitoisuudet

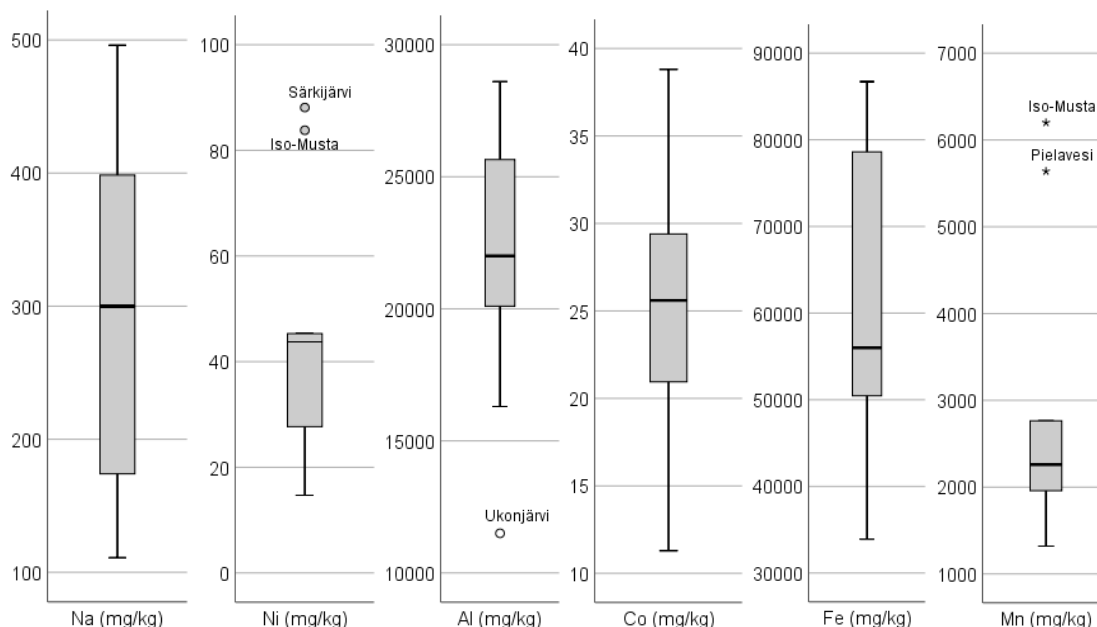
Järvisedimenttien kemiallinen koostumus heijastaa alueen maa- ja kallioperän mineraalikoostumusta luonnontilaisissa olosuhteissa. Håkanson ja Jansson (1979) toteavatkin, että luontaisesti Pohjoismaiden järvisedimenteissä suurimmat pitoisuudet ovat alumiinilla (Al), piillä (Si), kaliumilla (K), natriumilla (Na) ja magnesiumilla (Mg). Edellä mainitut alkuaineet ovat tyypillisiä silikaattisissa mineraaleissa, joita ovat mm. tyypillisimmät savimineraalit.

Sedimenttien alkuaineiden mediaanipitoisuudet tämän tutkimuksen vertailujärvissä (taulukko 5) vastasivat Suomessa ja Ruotsissa tutkittujen järvisedimenttien keskimääräisiä luontaisia pitoisuuksia (Mäkinen ja Pajunen 2005), etenkin raudan, alumiinin, kalsiumin, mangaanin, natriumin ja kromin osalta. Tässä tutkimuksessa vertailujärvien magnesiumin (Mg), fosforin (P), rikin (S), sinkin (Zn), nikkelin (Ni), kuparin (Cu), lyijyn (Pb) ja koboltin (Co) pitoisuudet ovat puolestaan hieman suurempia kuin luontaiset mediaanipitoisuudet Mäkinen ja Pajunen (2005) julkaisussa. Tämä voisi selittyä osittain alueellisesti kohonneilla metallipitoisuusalueilla (metalliprovinseilla). Todennäköistä on, että ainakin osa vertailujärvistä sijaitsee alueilla, joissa sekä maaperässä että kallioperässä esiintyy muuhun maahan verrattaessa kohonneita metallipitoisuuksia (Tarkempaa selvitystä sijainnin ja kallio- ja maaperän taustapitoisuuksista ei ole tässä tutkimuksessa tehty.). Vertailujärvien sedimentistä mitattujen muuttujien mediaanipitoisuudet ovat nähtävissä liitteessä 2 ja metallimalmikaivostoimintaan liittyvien yleisimpien metallien ja metalloidien osalta taulukossa 11.

Taulukko 5. Vertailujärvien pintasedimenttien (0-6 cm) alkuainepitoisuuksia (mg/kg). Luonnontilainen mediaanipitoisuus sedimentille on Mäkisen ja Pajusen (2005) julkaisusta. Tähdellä (*) -merkityt ovat keskiarvotuloksia.

vertailu- järvet	yksikkö	n	minimi	mediaani	maksimi	keskihajonta	luonnon- tilainen mediaani
Co	mg/kg	9	11,3	25,6	38,8	7,48	14
Cr	mg/kg	9	28,4	45,5	71,2	14,8	45
Cu	mg/kg	9	18,9	33,7	41,1	7,32	23
Ni	mg/kg	9	14,7	43,8	88,1	23,8	17
Pb	mg/kg	9	27,7	46,4	91,2	18,5	6 *
Zn	mg/kg	9	112	174	210	33,4	114
S	mg/kg	9	1330	2600	12300	3267	1885
Al	mg/kg	9	11500	22000	28600	5180	22600
As	mg/kg	3	0,14	0,15	0,2	0,01	5 *
Mn	mg/kg	9	1320	2260	6200	1659	1000
P	mg/kg	9	1450	1950	2510	326	1515
Ca	mg/kg	9	2920	4215	5380	855	4200
Fe	mg/kg	9	33900	56000	86700	17521	50400
Mg	mg/kg	9	1140	5540	9010	2766	3600
Na	mg/kg	9	111	300	496	125	300

Tuloksien lähemmässä tarkastelussa natriumin, nikkelin, alumiini, koboltin, raudan ja mangaanin osalta havaitaan, että osa vertailujärvien pintasedimenttituloksista on tilastollisesti poikkeavia (kuva 36). Tällainen poikkeama on havaittavissa esim. nikkelin osalta, kun Särkijärven ja Iso-Musta järven Ni-pitoisuus on huomattavasti suurempi pintasedimentissä kuin muissa vertailujärvien pintasedimenteissä.



Kuva 36. Vertailujärvien pintasedimenttien (0-6 cm) natriumin, nikkelin, alumiinin, koboltin, raudan ja mangaanin pitoisuuksien boxplot-kuvaaja. Pitoisuudet ovat mg/kg ja n=9. Tilastollisesta tarkastelusta poikkeavat havainnot on merkitty ympyrä- sekä tähti-merkeillä.

Kuvasta 40 sekä taulukosta 11 havaitaan, että tutkittujen vertailujärvien pintasedimentissä alumiinin (Al) pitoisuus voi luontaisesti vaihdella hyvinkin paljon (5180 mg/kg), samoin rikki (3267 mg/kg), magnesium (2766 mg/kg), rauta (17521 mg/kg) ja mangaani (1656 mg/kg), joista jälkimmäiset ovat herkkiä hapetus-pelkistysolosuhteiden muutoksille.

6.4.3 Vertailujärvien sedimenttien kentällä mitatut ominaisuudet

Vertailujärvien sedimenttinäytteistä mitattiin maastossa pH, hapetus-pelkistyspotentiaali (orp) ja sähkönjohtavuusluku (EC) neljästä eri järvestä vuonna 2017. Näitä vertailujärviä olivat Parkkimajärvi, Sapsojärvi, Pielavesi ja Ukonjärvi. Sapsojärvestä mitattiin sähkönjohtavuus ja muiden järvien sedimentistä lisäksi pH ja hapetus-pelkistyspotentiaali. Vertailujärvien sedimentissä pH-arvo vaihteli välillä 6,62–7,93 (n=5), mediaaniarvo on 6,73 ja keskihajonta 0,56. Suurin pH-arvo saatiin Pielaveden pohjoisosan sedimentistä, jossa myös orp oli pelkistävä (-126 mV). Taulukkoon 6 on koottu vertailujärvien pH-, orp- ja EC-arvot.

Taulukko 6. Vertailujärvien sedimentin maastossa mitatut pH-arvot, hapetus-pelkistyspotentiaalit (orp) ja sähkönjohtavuuslukumat (EC).

	pH (n=5)	orp (mV) (n=4)	EC (μS/cm) (n=6)
mediaani	6,73	59	69
min	6,62	-126	20
maks	7,93	95	113
keskihajonta	0,56	101	34

Verrattaessa aikaisemmin esitettyyn tietoon kaivosvaikutteisten järvien sedimenttien pH-, orp- ja EC-arvoista, voidaan yleistäen todeta, että sähkönjohtavuusluku lähes luonnontilaisten järvien pintasedimentissä on alhaisempi ja pH-vaihtelu vähäisempää. Verrattaessa julkaisemattomasta aineistosta kerättyyn tietoon, tämän tutkimuksen mediaanitulokset (taulukko 6) vastaavat hyvin luontaisia keskimääriä pH-, orp- ja EC-arvoja.

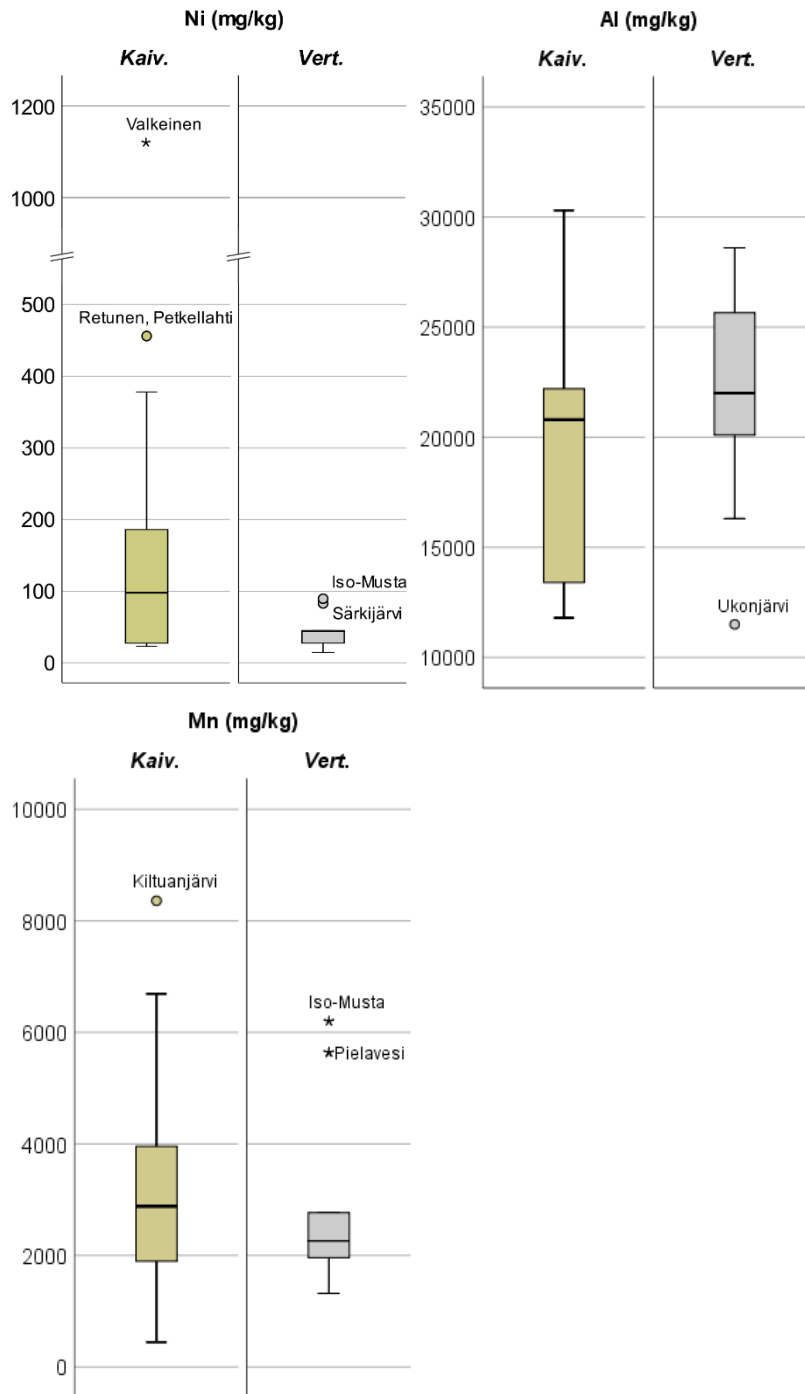
6.4.4 Kaivoskuormitteisten järvien sedimenttien alkuainepitoisuudet

Kaivoskuormitteisissa järvissä mediaanipitoisuudet olivat samaa pitoisuusluokkaa mm. metallien osalta (taulukko 7). Eroja havaitaan lähinnä rikin, raudan, kalsiumin, magnesiumin ja natriumin suurempina mediaanipitoisuuksina kaivosvaikutteisten järvien pintasedimenteissä. Vaikka mediaanituloksissa ei metallien osalta nähdä merkittäviä eroja, niin tarkempi tarkastelu osoittaa, että kaivosvaikutteisten järvien sedimenteissä pitoisuushajonta on laajempaa kuin vertailujärvissä (kuva 36).

Taulukko 7. Kaivosvaikutteisten järvien pintasedimenttien (0-6 cm) alkuainepitoisuuksia (mg/kg). Luonnontilainen mediaanipitoisuus sedimentille on Mäkisen ja Pajusen (2005) julkaisusta. Tähdellä (*)-merkityt ovat keskiarvotuloksia.

kaivos- vaikutteiset järvet		<i>n</i>	minimi	mediaani	maksimi	keskihajonta	luonnontilainen mediaani	vertailujärvet mediaani
Co	mg/kg	11	15,6	28,1	251	66,3	14	25,6
Cr	mg/kg	11	21	45,2	62,2	14,5	45	45,5
Cu	mg/kg	11	22,1	48,2	248	64,3	23	33,7
Ni	mg/kg	11	23,2	98,0	456	144	17	43,8
Pb	mg/kg	11	16,8	29,8	55,7	10,6	6 *	46,4
Zn	mg/kg	11	135	491	1750	442	114	174
S	mg/kg	11	1830	5570	37700	11102	1885	2600
Al	mg/kg	11	11800	21200	30300	5614	22600	22000
As	mg/kg	11	6,5	12,1	47,5	13,0	5 *	0,15
Mn	mg/kg	11	443,5	2935	8360	2252	1000	2260
P	mg/kg	11	1110	1865	2320	370	1515	1950
Ca	mg/kg	11	3160	7450	13500	3472	4200	4215
Fe	mg/kg	11	49050	69500	123000	22243	50400	56000
Mg	mg/kg	11	1350	6045	9360	2265	3600	5540
Na	mg/kg	11	206	501	17150	4794	300	300

Verrattaessa kaivosvaikutteisten järvien pintasedimenttien pitoisuuksia vertailujärviin esim. nikkelin, alumiinin ja mangaanin osalta (kuva 37, taulukko 7), havaitaan kaivostoiminnan vaikutus nikkeli- ja mangaanipitoisuuden kasvuna sekä alumiinin ja mangaanin osalta pitoisuuksien suurempana vaihteluna.



Kuva 37. Kaivoskuormitteisten ja vertailujärvien pintasedimentin (0-6 cm) nikkelin (Ni), alumiinin (Al) ja mangaanin (Mn) pitoisuudet (mg/kg). Tilastollisesta tarkastelusta poikkeavat havainnot on merkitty ympyrä- sekä tähti-merkeillä.

Kaivostoiminnan alapuolisten järvien sedimenteissä keskimääräinen alumiinipitoisuus ei eroa suuresti luonnontilaisista tai tämän tutkimuksen vertailujärvien sedimentin Al-pitoisuuksista, Vaihteluväli on kuitenkin laajempi kaivosvaikutteisissa sedimenteissä mm. alumiinin, nikkelin ja mangaanin osalta. Mangaanin pitoisuudet voivat olla myös luontaisesti suuria ja sen liukoisuuskäyttäytymiseen vaikuttavat monet tekijät, kuten hapen määrä, veden kemiallinen koostumus, järven rehevyys (orgaanisen aineksen määrä), hapetus-pelkistysolosuhteet, valuma-alueen laajuus ja geologia.

6.4.4 Kaivoskuormitteisten järvien sedimenttien kentällä mitatut ominaisuudet

Sedimenttinäytteistä mitattiin fysikaalis-kemiallisia muuttujia (pH, orp, EC) kuudesta eri kaivoskuormitteisesta järvestä vuosina 2016–2017. Kaivoskuormitteisiä järviä olivat Sotkamon Nuasjärvi ja Kivijärvi, Pyhäsalmen Pyhäjärvi (Junttiselkä, Isoselkä, Kirkkoselkä) sekä Kiltuanjärvi. Lisäksi tässä kappaleessa käsitellään sedimentin pH-arvoja aiemmista tutkimuksista Kaavin Luikonlahdelta vuodelta 2012 ja 2013 sekä Pyhäjärven Junttiselältä ja Kirkkoselältä vuodelta 2013 sekä Laakajärveltä ja Sysmäjärveltä vuodelta 2013. Suurimmasta osasta, em. järvien sedimenttinäytteistä, mitattiin pH-arvo ja sähkönjohtavuus (EC). Joidenkin näytteiden osalta mitattiin vain pH tai EC. Vähäisemmästä määrästä sedimenttinäytteitä mitattiin myös hapetus-pelkistyspotentiaali (orp).

Kaikissa em. kaivosvaikutteisissa järvissä pH-arvo vaihteli sedimentin eri syvyyksillä (0–10 cm) välillä 6,13–7,97 (n=16, mediaani 7,05, keskihajonta 0,57). Esim. Luikonlahdella sedimentin pH-arvo oli lievästi alhaisempi pintaosissa (0–2 cm, pH 6,18–6,82) kuin sen alapuolella (2–10 cm, pH 7,3–7,67). Alhaisin pH-arvo oli mitattu Junttiselän sedimentistä (0–6 cm) ja suurin pH-arvon Kiltuanjärven sedimentistä (0–6 cm).

Hapetus-pelkistyspotentiaali vaihteli kaivoskuormitteisten järvien sedimenteissä välillä -124 mV – 174 mV ja sähkönjohtavuus välillä 45–4200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pyhäjärven sedimentistä mitattiin pelkistävin orp-arvo (pH 7,25 ja EC 95 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Muista poikkeava sähkönjohtavuuslukema mitattiin Sotkamon Kivijärven sedimentistä, jonka tiedetään olevan kaivostoiminnan voimakkaasti kuormittava järvi (Leppänen ym. 2017).

Kaivoskuormitteisten järvien sedimenteistä maastossa mitatut pH-arvot, hapetus-pelkistyspotentiaalit ja sähkönjohtavuuslukemat on koottu alla olevaan taulukkoon 8.

Taulukko 8. Kaivoskuormitteisten järvien maastossa mitatut sedimentin pH-arvot, hapetus-pelkistyspotentiaalit ja sähkönjohtavuuslukemat. EC:n mediaani-arvosta* ja keskihajonnasta* on jätetty ulkopuolelle muista poikkeava tulos (4200 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

	pH (n=10)	orp (mV) (n=5)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (n=9)
mediaani	7,05	-76	94*
min	6,13	-164	45
maks	7,97	174	4200
keskihajonta	0,57	94	45*

Verrattaessa aiempaan, käytettävissä olevaan aineistoon, kaivosvaikutteisten järvien pintasedimenttien pH-, EC- ja orp-arvojen vaihtelut ovat suurempia kuin järvien sedimenteissä, joihin ei ole kohdistunut kaivostoiminnan kuormitusta. Tässä tutkimuksessa havaittiin, että kaivoskuormitteisessa sedimentin pintaosassa keskimäärin pH-arvo on hieman suurempi, orp-arvo matalampi ja sähkönjohtavuuslukema suurempi. Otos on kuitenkin pieni ja painottunut tiettyjen kaivostoimintojen läheisiin järviin.

Yleistäen voidaan ajatella, että alhainen tai suuri pH-lukema (esim. alle 6 tai yli 8), suuri EC-lukema (esim. yli 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ja orp-arvojen erittäin alhaiset (esim. alle -160 mV) tai positiiviset lukemat (esim. yli 100 mV) viittaavat järvisedimentin pintaosan muuttumiseen johtuen kuormittavasta tekijästä. Järvisedimenttiin kohdistuvan kuormituksen vaikutus tulee kuitenkin arvioida tapauskohtaisesti, sillä kuormitusta voi olla, vaikka pH-arvo pysyisi lähellä neutraalia lukemaa ja/tai orp-lukema olisi yli -160

mV. Nämä fysikaalis-kemialliset muuttujat eivät ole yksistään kaivostoiminnan indikaattoreita ja niitä tulisi tarkastella kokonaisuutena muutoksen seurannassa.

6.4.5 Järvien vertailuparitarkastelu

Tuloksia tarkastellessa voidaan todeta, että kaivosvaikutteisten järvien pintasedimenteissä (0–6 cm) alkuaineiden pitoisuudet ovat tutkittujen vertailujärvien pintasedimenteistä mitattuja pitoisuuksia suurempia. Poikkeuksena tässä ovat mm. alumiini, kromi ja lyijy, joiden pitoisuuksiin vaikuttavat mineralogia (esim. Al-pitoiset silikaatit) ja ilman kautta tuleva laskeuma (Pb). Lisäksi voidaan todeta, että kaivostoiminnan kuormittava vaikutus on havaittavissa alus- ja huokosvedessä. Järvien vertailuparitarkastelun tuloksia on esitetty *Järvien vertailuparitarkastelun tulokset*-liitteessä (liite 3b).

Tarkasteltaessa järviä vertailupareina havaittiin, että erot voivat olla hyvinkin suuria tietyillä alkuaineilla. Tällaisessa vertailussa korostuu kyseisestä kaivostoiminnasta tuleva metallikuormitus ja siten ta-pauskohtaisuus. Esimerkiksi Kiantajärven ja Jormasjärven välisessä vertailussa havaittiin huomattava ero alusveden pitoisuuksissa. Pitoisuudet olivat suuremmat Jormasjärvessä kalsiumin, raudan, natriumin, piin, rikin ja yleisimpien metallien (Zn, Ni, Co, Cu) osalta. Toisaalta taas Kiantajärven alusvedessä Al-, Mn- ja Cu-pitoisuudet olivat suuremmat (taulukko 9.) Tulosten tarkastelussa havaitaan, että Jormasjärveen kohdistuneet päästöt ovat lisänneet pintasedimentissä mm. raudan määrää noin 50 % verrattaessa läheisen Kiantajärven luontaiseen sedimentin Fe-pitoisuuteen. Aiemmissa tutkimuksissa Jormasjärven pintasedimentistä (0–4 cm) on mitattu Fe-pitoisuudeksi keskimäärin 54550 mg/kg (n=2) (Mäkinen ja Kauppila, 2006). Raudan pitoisuus on siten lisääntynyt noin 50 % em. tulosten perusteella Jormasjärven pintasedimentissä vuosien 2005 ja 2016 välisenä aikana. Mittaukset on tehty samalla menetelmällä ja tekniikalla Mäkisen ja Kauppilan (2006) tutkimuksessa kuin tässä tutkimuksessa.

Taulukko 9. Kiantajärven ja Jormasjärven vertailujärviparin alusveden ja huokosveden (µg/l) sekä sedimentin (mg/kg) alkuainepitoisuuksia.

	Kiantajärvi, alusvesi, n=2, ka µg/l	Jormasjärvi, alusvesi, n=1 µg/l	Kiantajärvi, huokosvesi, n=2, ka µg/l	Jormasjärvi, huokosvesi, n=1 µg/l	Kiantajärvi, sedimentti, n=2, ka mg/kg	Jormasjärvi, sedimentti, n=1 mg/kg
Al	259	192	269	110	28600	22400
Co	3,13	4,65	3,15	1,42	29,5	52,2
Cr	0,77	1,77	2,52	0,34	71,15	42,1
Cu	1,46	0,66	0,98	0,65	31,5	48,2
Mn	4146	3970	8010	964	2420	6690
Ni	2	8,62	1,59	7,76	43,8	142
P	49,6	55,3	207	22,3	1450	2200
Pb	0,88	0,53	1,27	0,27	27,7	25,9
Zn	5,455	20,6	8,61	24,1	155	497
Ca	2955	25500	4705	26400	5265	12300
Fe	7265	12600	19000	3110	46700	108000
K	505	1280	1090	1110	3835	2470
Mg	1205	3710	1680	3640	9010	4480
Na	1160	25500	1200	24400	496	903
Si	500	43400	6615	3390		
S	3850	4760	<500	41900	1510	5010

Joissakin järvipareissa havaittiin samanlaisia eroja alkuainepitoisuuksissa kuin Kiantajärvi-Jormasjärvi-vertailuparissa. Esimerkiksi huokosvedessä Nuasjärvellä kalsiumin, mangaanin, raudan, magnesiumin, natriumin, rikin ja piin pitoisuudet olivat suuremmat kuin Sapsojärven. Alusvedessä sekä pintasedimentissä em. alkuainepitoisuudet olivat myös Nuasjärvessä suurempia kuin Sapsojärvessä. Metallien osalta Nuasjärven sedimentissä kohoavat etenkin sinkki- ja nikkelpitoisuus verrattaessa Sapsojärven pintasedimentin pitoisuuksiin. Tässä tutkimuksessa Nuasjärven pintasedimentin mediaanipitoisuus raudalle oli 67594 mg/kg ja nikkelille 83 mg/kg (n=14/17, Liite 3b). Aiemmissa tutkimuksissa Nuasjärven pintasedimentistä (0–6 cm) on mitattu Fe-pitoisuudeksi keskimäärin 59410 mg/kg (n=5) ja Ni-pitoisuudeksi 81 mg/kg (n=5) (Mäkinen ja Kauppila, 2006). Raudan määrä on siten lisääntynyt noin 12 %:a ja nikkelin pitoisuus pysynyt keskimäärin samalla tasolla em. tulosten perusteella Nuasjärven pintasedimentissä vuosien 2005 ja 2016 välisenä aikana. Mittaukset on tehty samalla menetelmällä ja tekniikalla Mäkisen ja Kauppilan (2006) tutkimuksessa kuin tässä tutkimuksessa.

Parkkimajärven ja Pyhäjärven Junttiselän alus-, huokos- ja sedimenttituloksia vertailtaessa ei havaita alumiinin osalta samanlaista eroavuutta sedimentissä, vaan pitoisuudet ovat lähellä toisiaan: Junttiselällä 26025 mg/kg (n=4) ja Parkkimajärvellä 26700 mg/kg (n=3). Myöskään kalsiumin, raudan, kaliumin, magnesiumin, natriumin ja rikin osalta pitoisuuserot eivät ole niin voimakkaat Pyhäjärven Junttiselällä verrattaessa Parkkimajärven kuin ne olivat em. vertailupareilla. Junttiselän sedimentissä sinkin (421 mg/kg, n=4) ja kuparin (142 mg/kg, n=4) pitoisuudet ovat huomattavasti suurempia kuin Parkkimajärven pintasedimentissä: Zn 177 mg/kg ja Cu 36 mg/kg (n=3). Sinkin ja kuparin suuremmat pitoisuudet havaitaan myös alusvedessä ja kuparin osalta myös huokosvedessä. Sinkki puolestaan on paremmin kiinnittyneenä Parkkimajärven sedimentin huokosveteen kuin Junttiselällä.

6.5 Kaivostoiminnan vaikutus huokosveden ominaisuuksiin

Huokosvedellä tarkoitetaan sedimentin kiinteän aineksen väleissä eli huokostilassa esiintyvää vettä. Huokoisuuteen vaikuttavat mm. aineksen lajittuneisuus ja tiivistyminen. Geologian tutkimuskeskus on tehnyt useita sedimenttitutkimuksia. Muun muassa Kaavin Luikonlahdella on sedimentin huokosveden laatua tutkittu Minera-hankkeessa (Pasanen & Backnäs (toim.) 2013). Kaivosvaikutteiden Luikonlahden sedimentin huokosveden pH vaihteli välillä 6,22–7,06 (mediaani 7,0, n=6, keskihajonta 0,33) ja hapetus-pelkistyspotentiaali (orp) välillä -89 – 169, ollen sedimentin pintaosassa (0-2 cm) suurempi kuin näytteissä, jotka edustivat syvyyttä 2–10 cm pintaosan alapuolella. Sedimentistä mitatut pH-arvot vastasivat pH-arvoltaan huokosvesien pH-arvoja ja sedimenttinäytteet olivat pelkistyneempiä 2–10 cm:n näytteissä (orp-lukeman maksimi 164 mV) kuin huokosvesissä. GTK:n Luikonlahden tapaustutkimuksessa havaittiin pH-arvon nopea muuttuminen sedimentin pintaosassa, jonka on arveltu johtuvan sedimenttiaineksen sekoittumisesta mittausten aikana (Opasnet Suomi, 2014). Hapetus-pelkistysarvon määrittäminen sedimentistä ja huokosvedestä maastokohteessa on herkkä muutoksille. Siten myös pintaosan mittaustulokset voivat erota todellisesta lukemasta, mikäli mittaus kestää useamman minuutin ajan.

6.5.1 Vertailujärvien huokosvesien alkuainepitoisuudet

Kuten aiemmin todettiin, niin järvisedimenttien kemiallinen koostumus heijastaa alueen maa- ja kallio-perän mineraalikoostumusta luonnontilaisissa olosuhteissa. Siten myös huokosvesien alkuaineet heijastavat sedimentin alkuainekoostumusta sekä herkästi sedimentistä liukenevia alkuaineita. Alkuaineiden liukenevuuteen vaikuttavat monet tekijät, kuten hapen määrä, orgaanisen aineksen läsnäolo sekä hapetus-pelkistysolosuhteet.

Vertailujärvien sedimenttien huokosvesissä suurimmat alkuainepitoisuudet ovat kaikissa muissa paitsi yhdessä järvessä seuraavassa järjestyksessä suurimmasta pitoisuudesta pienempiin Al, Ba, Sr, Fe ja Ca \approx Mn \approx Si. Parkkimajärvessä (n=1) havaitaan, että keväällä otetuissa huokosvesinäytteissä Fe- ja Mn-pitoisuudet (32,4 mg/l ja 5,78 mg/l) ovat hieman suurempia kuin syksyllä (4,31 mg/l ja 1,93 mg/l). Tähän vaikuttaa raudan ja mangaanin herkkyydet hapetus-pelkistysolosuhteiden muutokselle, joita eri vuodenaikoina esiintyy mm. hapen määrän muutoksista johtuen. Taulukossa 10 on esitetty luontaisesti esiintyvien ja metallimalmikaivostoimintaan liittyvien yleisimpien alkuaineiden sekä sulfaatin keskimääräiset pitoisuudet vertailujärvissä. Järvikohtaisia huokosveden alkuainepitoisuuksia on nähtävissä liitteessä 3.

Taulukko 10. Vertailujärvien huokosvesien (0–6 cm) metallien ($\mu\text{g/l}$) ja sulfaatin mediaanipitoisuudet (mg/l).

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	SO ₄
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	mg/l
n	9	9	9	9	9	9	9
minimi	1,07	0,82	0,37	0,51	0,60	4,87	0,00
mediaani	2,37	1,27	1,02	1,59	1,27	8,61	0,86
maksimi	4,03	3,13	3,43	4,88	3,18	16,6	2,70
keskihajonta	1,06	0,76	0,85	1,43	0,80	3,46	0,79

Tuloksista havaitaan, ettei metallien pitoisuuksien hajonta ole kovin suurta vertailujärvien pintasedimentin huokosvesissä. Suurin keskihajonta on nikkelpitoisuudessa ja tässä tutkimuksessa tutkitut järvet sijoittuvat anomaalisten korkeiden metallipitoisuuksien alueille.

6.5.2 Vertailujärvien huokosvesien kentällä mitatut ominaisuudet

Huokosvedestä on tehty pH-mittaukset neljän vertailujärven osalta näytteenoton yhteydessä. Vertailujärviä ovat olleet Leppävirran Iso Musta ja Särkijärvi, Kaavin Saarijärvi ja Sotkamon Älänne. Kaikki pH-arvot mitattiin loka-marraskuussa vuonna 2016. Vertailujärvien huokosvesissä pH-arvo vaihteli välillä 6,15–6,64 (n=4), mediaaniarvo on 6,33 ja keskihajonta 0,25.

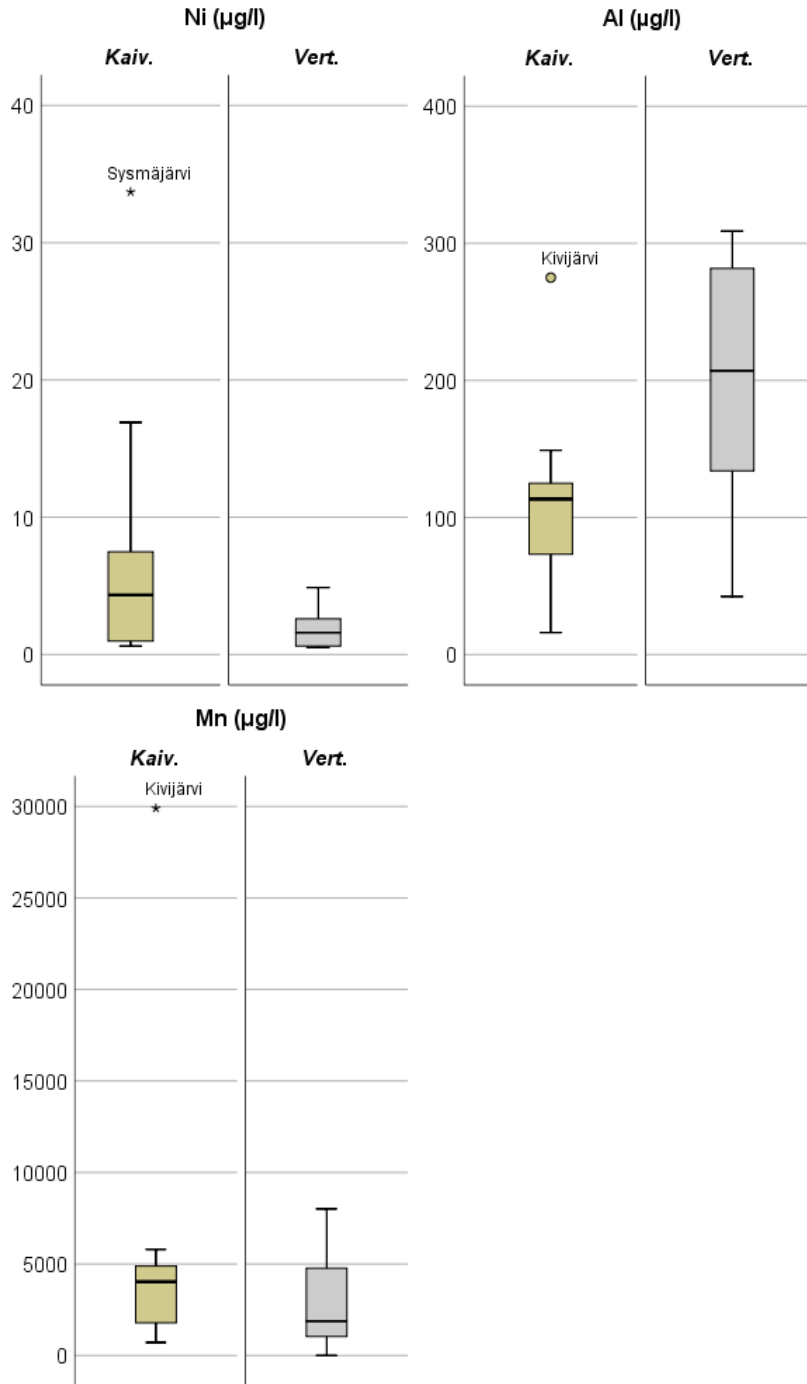
6.5.3 Kaivoskuormitteisten järvien huokosvesien alkuainepitoisuudet

Kaivoskuormitteisten järvien pintasedimenttien huokosvesien keskimääräiset metallipitoisuudet on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Kaivoskuormitteisten järvien huokosvesien (0-6 cm) metallien (µg/l) ja rikin (mg/l) mediaanipitoisuudet.

	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l	S mg/l
n	11	11	11	11	11	11	10
minimi	0,30	0,34	0,33	0,61	0,07	3,37	1,07
mediaani	1,59	0,86	0,76	4,34	0,13	7,91	48,0
maksimi	23,6	3,22	1,82	33,7	0,80	24,1	1186
keskihajonta	6,82	0,89	0,46	9,54	0,24	6,50	344

Verrattaessa kaivostoiminnan kuormittamien järvien pintasedimentin huokosvesien metallipitoisuuksia vertailujärvien huokosvesien pitoisuuksiin, havaitaan kaivoskuormitteisissa järvissä suurempi tulosten hajonta kaikkien muiden paitsi kuparin ja lyijyn osalta. Suurimmat pitoisuuserot ovat nikkellillä ja rikillä (sulfaatilla). Huokosvesien kaivoskuormitteisten järvien rikkipitoisuus (48 mg/l) on selvästi suurempi kuin vertailujärvien sulfaattipitoisuus (0,86 mg/l), josta rikin osuus on moolimassojen suhteesta laskien noin kolmasosa. Syynä kaivoskuormitteisten järvien huokosvesien runsaaseen rikkipitoisuuteen on mm. tutkimuksen keskittyminen sulfidimalkaivosten alapuolisiin järviin. Sulfaattipitoisuutta lisäävät myös kaivostoiminnassa käytetyt kemikaalit. Kaivoskuormituksessa suurin mitattu metallipitoisuus voi olla huomattava verrattaessa luontaisiin pitoisuuksiin. Esimerkiksi nikkelin suurin yksittäinen pitoisuus on kaivoskuormitteisten järvien sedimentin huokosvesissä noin 34 µg/l, mikä on seitsemänkertainen verrattaessa vertailujärvien suurimpaan pitoisuuteen (4,8 µg/l). Nikkeli on yksi helposti liukeneva ja veden mukana kulkeutuva alkuaine toisin kuin kromi, joka luontaisesti pysyy paremmin kiinnittyneenä mineralogiastaan johtuen. Toisaalta taas esim. alumiinin pitoisuus huokosvesissä on kaivosvaikutteisten sedimenttien huokosvesissä suurempi ja mangaanipitoisuuden vaihtelu lähes samaa tasoa (kuva 38).



Kuva 38. Kaivoskuormitteisten ja vertailujärvien huokosveden (0–6 cm) nikkelin (Ni), alumiinin (Al) ja mangaanin (Mn) pitoisuudet (mg/kg). Tilastollisesta tarkastelusta poikkeavat havainnot on merkitty ympyrä- sekä tähti-merkeillä.

6.5.4 Kaivoskuormitteisten järvien huokosvesien kentällä mitatut ominaisuudet

Kaivosvaikutteisten järvien sedimenttien huokosvedestä tehtiin pH-mittaukset kolmesta järvestä näytteenoton yhteydessä vuonna 2016. Kaivosvaikutteisia järviä olivat Kaavin Petkellahti sekä Sotkamon Kivijärvi ja Kalliojärvi. Tulosten tarkastelussa huomioitiin myös Kaavin Luikonlahden sedimentin huokosveden maastossa tehdyt pH-mittausarvot. Em. kaivosvaikutteisten järvien sedimentin huokosveden pH-arvo vaihteli välillä 6,54–7,06 (n=5), mediaaniarvo oli 6,63 ja keskihajonta 0,35.

Näytejoukko on pieni, joten verrattaessa vertailujärvien huokosvesistä mitattuja pH-arvoja (mediaani 6,33) kaivosvaikutteisten järvien pH-arvoihin (6,63), tässä tutkimuksessa ei voida arvioida olevan merkittäviä eroja.

6.6 Kaivostoiminnan vaikutus alusveden ominaisuuksiin

6.6.1 Vertailujärvien alusvesien alkuainepitoisuudet

Vertailujärvien alusvesissä metallien mediaanipitoisuudet olivat hieman pienempiä kuin huokosvesissä koboltin, kromin, nikkelin, lyijyn ja etenkin sinkin osalta. Ainoastaan kuparin mediaanipitoisuus oli lievästi suurempi alusvesissä kuin huokosvesissä (taulukot 10 ja 12). Sulfaattia oli noin puolet enemmän tutkituissa alusvesissä kuin pintasedimentin huokosvesissä. Alusvesiin ei näiden havaintojen mukaan liukene huokosvedestä metalleja luontaisissa olosuhteissa.

Taulukko 12. Kolmen vertailujärven keskimääräiset liukoisten metallien ($\mu\text{g/l}$) sekä kahden vertailujärven sulfaatin (mg/l) pitoisuus alusvesissä.

	Co $\mu\text{g/l}$	Cr $\mu\text{g/l}$	Cu $\mu\text{g/l}$	Ni $\mu\text{g/l}$	Pb $\mu\text{g/l}$	Zn $\mu\text{g/l}$	SO ₄ mg/l
<i>n</i>	3	3	3	3	3	3	2
minimi	0,6	0,7	1,0	0,7	0,4	5,5	1,2
mediaani	1,4	0,8	1,5	1,3	0,7	5,6	1,6
maksimi	3,1	0,8	2,4	2,0	0,9	8,1	2,0
keskihajonta	1,06	0,06	0,59	0,52	0,20	1,20	0,41

6.6.2 Vertailujärvien alusvesien kentällä mitatut ominaisuudet

Vertailujärvien sedimentin päällä olevasta alusvedestä noin 10 cm korkeudelta sedimentin pinnasta otetuista näytteistä mitattiin maasto-olosuhteissa sähkönjohtavuuslukema ($\mu\text{S/cm}$) vuonna 2017 ja yhdestä alusvesinäytteestä myös pH 7,1 vuonna 2013. Sähkönjohtavuus vaihteli välillä 13–22 $\mu\text{S/cm}$ ($n=4$, mediaani 17 $\mu\text{S/cm}$, keskihajonta 3,74).

Vertailujärvistä mitatut sähkönjohtavuuslukemat ovat samaa luokkaa luontaisista järvistä mitattujen arvojen kanssa. Suomen ympäristökeskuksen (Syke) ylläpitämässä Hertta-tietojärjestelmästä otettujen tietojen perusteella Kainuussa vuosien 2010–2018 aikana järvien keskimääräinen sähkönjohtavuus on 290 $\mu\text{S/m}$, ($n=2209$) minimi 10 $\mu\text{S/cm}$ ja maksimiarvo 14300 $\mu\text{S/cm}$ (Kolmisoppi) puolivälin vesikerroksessa. Kainuun järvien keskimääräiseen EC-arvoon vaikuttavat Kolmisopen lisäksi Kivijärvi ja Salminen). Samalla hakukriteereillä Kainuun järvien keskimääräinen pH-arvo on 6,31 (mediaani, keskihajonta 0,53, $n=2259$) ja se vaihteli välillä 3,5–7,80. Samoilla hakukriteereillä Pohjois-Pohjanmaan järvissä keskimääräinen EC on 43 $\mu\text{S/cm}$ ($n=534$), minimi 3,0 $\mu\text{S/cm}$ ja maksimi 4500 $\mu\text{S/cm}$. pH vaihteli välillä 4,06–8,39 (mediaani 7,00 ja keskihajonta 0,47, $n=566$). Pohjois-Pohjanmaan järvivesien talin pH-arvo on Pyhäjärven Junttiselältä.

6.6.3 Kaivoskuormitteisten järvien alusvesien alkuainepitoisuudet

Kaivoskuormitteisten järvien alusvesissä, samoin kuin vertailujärvien alusvesissä, metallien mediaanipitoisuudet olivat hieman pienempiä kuin huokosvesissä tarkasteltavien koboltin, kromin, nikkelin ja etenkin sinkin osalta sekä kuparin mediaanipitoisuus oli lievästi suurempi alusvesissä kuin huokosvesis-

sä (taulukot 11 ja 13). Lyijyn pitoisuus oli samaa luokkaa sekä alus- että huokosvesissä. Rikin pitoisuus on myös suurempi tutkituissa alusvesissä kuin pintasedimentin huokosvesissä.

Taulukko 13. Kaivoskuormitteisten järvien alusvesien metallien (µg/l) ja rikin (mg/l) mediaanipitoisuudet.

	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l	S mg/l
<i>n</i>	8	8	7	8	8	8	8
minimi	0,08	0,28	0,47	0,76	0,075	3,39	1,62
mediaani	0,98	0,53	1,45	2,91	0,16	9,46	63,5
maksimi	43,2	1,77	7,84	107	0,53	125	2170
keskihajonta	13,9	0,47	2,41	34,3	0,15	38,3	701

Verrattaessa kaivoskuormitteisten järvien alusvesien metallien mediaanipitoisuuksia vertailujärvien alusvesien pitoisuuksiin, havaitaan nikkelin ja sinkin pitoisuuksien olevan kaivoskuormitteisten järvien alusvesissä suuremmat. Tämä selittyy tutkimusjärvien sijoittumisella sinkki- ja nikkelikaivosten läheisyyteen sekä ko. alkuaineiden liukoisuusominaisuuksilla. Nikkelin ja sinkin tiedetään yleisesti olevan helposti liukoisia metalleja. Kaikkien metallien osalta pitoisuuksien hajonta ja maksimiarvot ovat suurempia kaivoskuormitteisten järvien alusvesissä. Myös rikkipitoisuus on selvästi suurempi kaivosvaikutteisissa alusvesissä (rikin mediaani 64 mg/l) kuin vertailujärvien alusvesissä (sulfaatin mediaani 2,0 mg/l).

6.6.4 Kaivoskuormitteisten järvien alusvesien kentällä mitatut ominaisuudet

Kaivoskuormitteisten järvien sedimentin päällä olevasta alusvedestä maastossa mitattiin lähinnä sähkönjohtavuuslukema (µS/cm). Joidenkin järvien kohdalla mitattiin pH ja orp, muttei sähkönjohtavuutta. Taulukossa 14 on em. muuttujien arvoja, hapetus-pelkistyspotentiaalinal osalta on kaksi mittausta ja niiden keskiarvo.

Taulukko 14. Kaivoskuormitteisten järvien sedimentin päällä olevasta alusvedestä mitatut pH-arvot, hapetus-pelkistyspotentiaalit ja sähkönjohtavuuslukemat. Tähdellä (*)-merkitty orp-luku on keskiarvotulos.

	pH (n=4)	orp (mV) (n=2)	EC (µS/cm) (n=7)
mediaani	6,05	-111*	181
minimi	5,76	-209	43
maksimi	6,60	-13	5230
keskihajonta	0,35		1882

Yleistäen kaivostoiminnan vaikutus on havaittavissa alusvesissä suurentuneena sähkönjohtavuuslukemina, pH:n laskuna ja pelkistävinä olosuhteina. Vaikka mittauksen lukumäärä on vähäinen, edellä mainitut muutokset ovat nähtävissä myös tässä tutkimuksessa kaivosvaikutteisten järvien alusvesistä saatuja mittaustuloksia verrattaessa vertailujärvien arvoihin. Verrattaessa kaivoskuormitteisten järvien pintasedimenttien mediaaniarvoja (taulukko 6) kaivoskuormitteisten järvien alusvedestä mitattuihin mediaaniarvoihin, niin pH- ja orp-luvut ovat keskimäärin alusvesissä hieman alhaisempia ja sähkönjohtavuus

puolestaan suurempi kuin pintasedimenteissä. Tämä voisi viitata siihen, että alusvesi pääsee sekoittumaan välillä jopa syvänteissä. Otos on kuitenkin pieni, joten tulokset ovat suuntaa-antavia.

6.6.5 Jakaantumiskerroin

Suuri jakautumiskertoimen (K_d) arvo tarkoittaa, että aine sitoutuu kiintoainekseen eikä siten ole helposti kulkeutuvassa tai liukenevassa muodossa kiintoaineksesta esim. sedimentistä tai maaperästä. Kirjallisuudessa esitetyt jakautumiskertoimien arvot esim. metalleille perustuvat yleensä eri metalliyhdisteillä ja erilaisissa ympäristöissä tai metalleja sisältävillä maanäytteillä tehtyihin kokeellisiin määrittäksiin, minkä seurauksena K_d -arvojen vaihteluväli on usein hyvin laaja. Tämän vuoksi kulkeutumiskertoimien arvoissa käytettävät metallien jakautumiskertoimien arvot tulisi määrittää mahdollisuuksien mukaan aina kohdekohtaisesti. Määrittäminen voidaan tehdä laboratoriossa liukoisuustesteillä sekä hyödyntämällä maaperän, huokosveden ja pohjaveden pitoisuusmittauksia. Luotettavien tulosten saaminen edellyttää yleensä useita määrittämiä ja erilaisten menetelmien käyttöä. Esimerkiksi jätteiden tutkimuksissa käytetyt liukoisuustestit eivät suoraan sovellu maaperän haitta-aineiden liukoisuuden arviointiin tai K_d -arvojen määrittämiseen. (Ympäristöministeriö 2007)

Alla on esitetty vertailu- ja kaivosvaikutteisten järvien metallien ja rikin (taulukko 15) sekä muiden alkuaineiden (taulukko 16) laskennallisia jakaantumiskertoimia (K_d) huokosveden ja sedimentin välillä. Jakaantumiskertoimet on esitetty logaritmi-muodossa. Laskennallisissa K_d -tuloksissa ei havaita suuria eroja tarkasteltujen metallien välillä (taulukko 15). Tuloksista voidaan päätellä kuitenkin, että kaivoskuormitteisissa sedimentistä lyijy (Pb) ja kadmium (Cd) ovat hieman vähemmän liukoisia kuin muut metallit ja rikki. Etenkin rikin osalta havaitaan, että se on herkempi liukenemaan sedimentistä kuin metallit niin kaivoskuormitteisissa kuin vertailujärvissäkin.

Taulukko 15. K_d -arvot on laskettu huokosvesien liukoisten alkuainepitoisuuksien ja sedimenttien kokonaispitoisuuksien suhteena.

		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	S
Vertailujärvet	Mediaani (log K_d)	4,40	4,03	4,54	4,51	4,45	4,43	4,31	3,72
	Keskihajonta (log K_d)	0,34	0,94	0,72	0,77	0,12	0,89	0,21	0,47
Kaivosvaikutteiset järvet	Mediaani (log K_d)	4,96	4,19	4,66	4,96	4,40	5,32	4,68	2,57
	Keskihajonta (log K_d)	0,22	0,56	0,32	0,21	0,36	0,47	0,36	1,23

Taulukko 16. K_d -arvot on laskettu huokosvesien liukoisten alkuainepitoisuuksien ja sedimenttien kokonaispitoisuuksien suhteena.

		Al	As	Mn	P	Ca	Fe	K	Mg	Na
Vertailujärvet	Mediaani (log K_d)	5,04	3,89	3,06	4,69	3,09	3,83	3,40	3,65	2,29
	Keskihajonta (log K_d)	0,23	1,26	1,08	1,17	1,50	0,48	0,81	0,65	0,92
Kaivosvaikutteiset järvet	Mediaani (log K_d)	5,28	4,35	2,80	4,00	2,54	3,64	3,22	3,08	1,75
	Keskihajonta (log K_d)	0,28	0,41	0,50	0,56	1,16	1,14	1,12	1,16	0,97

Tuloksista ei voida tehdä pitkälle vietyjä johtopäätöksiä vertailujärvien ja kaivosvaikutteisten järvien jakaantumiskertoimien erosta. Kuitenkin jakaantumiskertoimien (log K_d) arvoista voidaan havaita, että mangaani (Mn), rauta (Fe), kalium (K), kalsium (Ca) ja natrium (Na) ovat herkemmin sedimentistä liukenevia kuin muut metallit (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb ja Zn).

Kummankin edellä esitetyn taulukon tulokset ovat mediaaniarvoja KaiHali-hankkeessa tutkittujen järvi-en Kd-arvoista. Jakaantumisvakio vaihtelee kuitenkin järvien kesken ja mahdollisesti myös järvestä. Tästä syystä edellä esitetyt tulokset ovat alustavia sekä suuntaa-antavia arvoja siitä millaisia Kd-arvoja voi esiintyä käytetyllä tutkimustavalla. Huokosvesituloksia tulkittaessa tulee kiinnittää huomiota käytettyyn menetelmään sekä riittävän aineiston olemassa oloon. Lisäksi voidaan todeta, että vertailujärvistä oli vähemmän huokosvesi- ja sedimenttituloksia kuin kaivosvaikutteisista järvistä. Tämä voi osaltaan vääristää tuloksia (pieni otos) ja heikentää vertailua.

Kuten aiemmin todettiin, Kd-arvojen käyttöä tulisi tehdä kohdekohtaisesti (Ympäristöministeriö 2007) ja verrata kohteesta saatuja tuloksissa alkuaineiden liukenemisherkkyiden suhteen keskenään.

6.7 Tulosten epävarmuudet

Näytteitä otettaessa sekä näytteiden käsittelyssä ja määrittämisessä on erovaihteluita, mikä aiheuttaa epävarmuuksia tulosten tulkintaan. Muun muassa vain osasta näytteitä mitattiin maastossa fysikaalis-kemiallisten muuttujia. Tällä on vaikutusta siihen, miten tarkkaan pystytään arvioimaan havaittujen alkuainepitoisuuksien muutosten syitä.

Tulosten tulkintaan ja esittämiseen vaikuttaa näyteaineiston hajanaisuus. Tässä hyödynnettyjen aiempien tutkimusten näytteet on kerätty sen hetkisten tarpeiden mukaan, jolloin niistä saatu tieto ei ole täysin yhdenmukaista tässä kerättyjen tietojen kanssa. Mittaustulokset poikkeavat mm. määritettyjen muuttujien sekä määrittämenetelmien suhteen. Toisaalta eri tutkimuksista saatuja tuloksia voidaan pääsääntöisesti pitää hyvin vertailukelpoisena, sillä näytteet on analysoitu käyttäen standardoituja menetelmiä ja määrittäykset on tehty samassa laboratorioissa.

Kaivosvaikutteisista järvistä alkuainetuloksia oli saatavilla huomattavasti vertailujärviä enemmän. Eniten näytteitä on sedimenteistä, joista tyypillisten kaivosten haitta-aineiden (mm. Cr, Pb, ja Zn) osalta analysoituja näytteitä on 52 kpl. Kaivosvaikutteisten järvien kohdalla myös huokosvesinäytteiden lukumäärä on hyvä ($n \approx 30$). Alusvesinäytteiden määrä on alhaisempi ($n \approx 20$), mutta silti riittävä luotettavaan tilastolliseen tulkintaan.

Vertailujärvien osalta alkuainetuloksia oli saatavilla niukemmin. Tämä selittyy aiempien tutkimusten painottumisella nimenomaan kaivosvaikutteisiin järviin. Analysoitujen näytteiden tyyppi suhteessa niiden määrään seuraa kaivosvaikutteisia järviä. Eniten on tarjolla sedimenttituloksia ($n \approx 10$) ja lähes vastaava määrä huokosvesituloksia. Alusvesitulosten osalta näytemäärä jää valitettavan alhaiseksi, sillä tuloksia on kustakin muuttujasta maksimissaan kuusi kappaletta ja monien muuttujien osalta tätäkin vähemmän.

Kuten *Tulosten käsittely ja esittäminen*-kappaleessa kerrotaan, käsiteltiin tuloksia ottamalla jokaisen järven eri analyysikerroilta saaduista tuloksista mediaanitulos, jota käytettiin tilastollisten tunnuslukujen ja graafisten esitysten pohjana. Mediaanin käyttöön liittyy epävarmuuksia etenkin niiden järvien kohdalla, joiden analyysituloksia oli saatavilla rajatusti ja vaihtelu tuloksissa on ollut suurta. Mediaanitulosten käytöstä syntyvän virheen voidaan kuitenkin olettaa olevan huomattavasti pienempi kuin virheen, joka olisi ilmentynyt käyttämällä aineistoa niin, että osasta järvistä olisi ollut mukana laskuissa huomattavasti enemmän näytteenotokertoja kuin toisista.

Korjauksesta huolimatta tuloksiin vaikuttavat muut epävarmuustekijät, kuten esimerkiksi näytteenoton ajankohta. Iso osa näytteistä edustaa järvien tilaa joko keväällä tai alkusyksystä, jolloin järvien tila saattaa poiketa huomattavasti toisistaan. Otannan pienestä koosta johtuen, ei aineistoa kuitenkaan rajattu näytteenoton ajankohdan perusteella. Tulosten käsittelyssä ei myöskään huomioitu järvien luokittelua, maantieteellistä sijaintia, maa- ja kallioperän ominaisuuksia tai kaivostoiminnan päästöjä tapauskohtaisesti.

sesti. Sedimenttitutkimuksia tehtäessä tulisi pystyä vertaamaan saatuja pitoisuuksia alueelliseen taustaan.

6.8 Yhteenveto

Tuloksista havaittiin, että metallimalmien kaivostoiminnalle tyypilliset alkuaineiden (Ni, Zn, Cu, Co, S) pitoisuudet voivat olla järvisedimenteissä ja huokosvesissä myös luontaisesti suuria johtuen kallioperän ja maaperän sisältämistä mineraaleista. Vaikka vertailujärvien alueellista sijoittumista eri kivilajien alueelle tai maaperän taustapitoisuuksia ei ole tarkemmin huomioitu tulosten tulkinnassa, sillä havaittiin olevan tässä tutkimuksessa vaikutusta sedimenttien geokemiaan ja sitä kautta myös sedimentistä huokosveteen liukeneviin aineisiin. Taustan vaikutus tulisi kuitenkin huomioida ympäristöriskinarvioinnin yhteydessä. Lisäksi todetaan, että järven sedimenttien, huokosvesien ja sedimentin yläpuolisten alusvesien laatuun ja ominaisuuksiin vaikuttavat em. lisäksi muutkin tekijät (järven muoto, näytteenotto-ajankohta), joita tässä ei tarkasteltu tarkemmin.

Vertailujärvien ja kaivosvaikutteisten järvien sedimenttien sisältämien alkuaineiden vertailussa havaittiin, että kaivosvaikutteisten järvien sedimenteissä nousevat tutkimusalueiden metallimalmien kaivostoiminnalle tyypilliset alkuaineet, joita ovat mm. rikki, sinkki, nikkeli ja kupari. Tuloksissa havaittiin myös, että vaikka mediaanitulokset saattoivat olla samaa luokkaa kaivos- sekä vertailujärvissä niin sedimentissä kuin huokos- tai alusvesissä, niin tarkemmassa järvikohtaisessa tarkastelussa havaittiin alkuaineiden pitoisuuksissa huomattaviakin eroja. Kaivoskuormituksen alaisissa järvissä alkuainepitoisuuksien ja kemiallis-fysikaalisten muuttujien vaihtelu oli huomattavan suurta verrattaessa niitä vertailujärvien tuloksiin. Lisäksi voidaan todeta, että metallimalmien kaivostoiminnan vaikutus näkyy järvien sedimenteissä, huokosvesissä sekä alusvesissä etenkin kohonneina metalli- ja rikkipitoisuuksina. Maa-alkali- ja alkalimetallit vapautuvat muita metalleja ja metalloideja herkemmin sedimenteistä huokosveteen. Tähän vaikuttaa myös kuormituksen laatu.

Tässä saadut alkuainetulokset on hyvä vertailukohta kaivostoiminnan vaikutuksien lähtötiedoiksi, arvioitaessa millaisia alkuainepitoisuuksia pintasedimentistä voidaan havaita ja mitkä pitoisuudet ovat luontaisia metallimalmikaivosten läheisissä järvissä, joihin kaivostoiminta ei vaikuta. Nämä tulokset eivät kuitenkaan korvaa tapauskohtaista sedimenttitutkimusta.

LÄHTEET

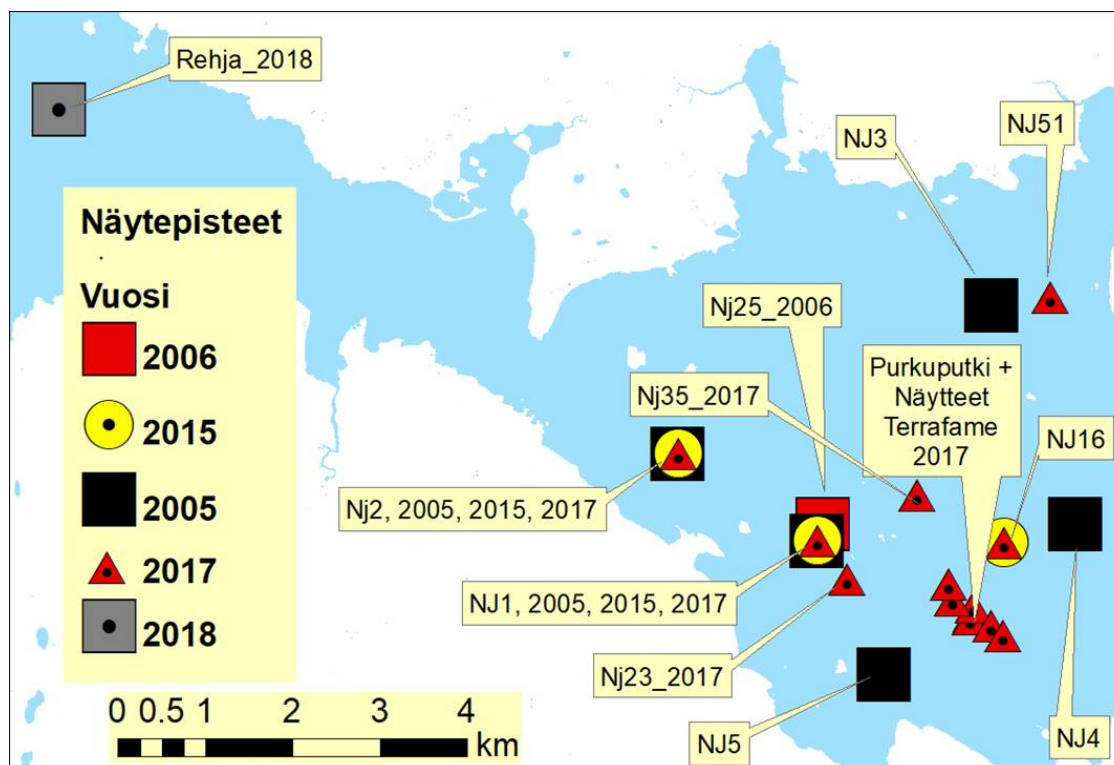
- Backnäs S. (toim.), Forsman P., Karlsson T., Kauppila P., Kauppila T., Koikkalainen K., Kollanus V., Komulainen H., Kousa A., Makkonen S., Mäkinen J., Nikkarinen M., Pasanen A. (toim.), Solismaa L., Tornivaara A., Tuomisto J. ja G. Waissi-Leinonen (2013). MINERA-hankkeen tapaustutkimus: Riskinarviointimenetelmien testaaminen Luikonlahden ja Kylylahden kaivosalueella. Arkistoraportti 125/2013. Geologian tutkimuskeskus. 243 s.
- Håkanson L. ja M. Jansson (1983). Principles of Lake Sedimentology. Springer-Verlag 1983. 316 s.
- Leppänen J. J., Weckström J. & A. Korhola (2017). Multiple mining impacts induce widespread changes in ecosystem dynamics in a boreal lake. Scientific Reports 7: 10581, DOI:10.1038/s41598-017-11421-8
- Mäkinen J. (2006). Suomen keskisuurten järvien: Honkanen, Kivijärvi (Airaksela), Älänne, Keitele ja Pielavesi sedimenttien fysikaalis-kemiallisten muuttujien mittaustuloksia vuodelta 2006. Julkaisematon aineisto. Geologian tutkimuskeskus.
- Mäkinen J. (2019a). Katsaus Suomen järvisedimenttien geokemialliseen koostumukseen. Julkaisussa KaiHali-hankkeen taustaraportti. Suomen ympäristökeskus 2019. Saatavilla: www.syke.fi/hankkeet/kaihali
- Mäkinen J. ja T. Kauppila (2006). Nuasjärven, Jormasjärven ja Kolmisopen geokemialliset ja paleolimnologiset tutkimukset. Arkistoraportti S41/3433/2001/1. Geologian tutkimuskeskus. 63 s.
- Mäkinen J., M. L. Räisänen. M. Tolkkinen ja M.-L. Heikkinen (2007). Junttiselän sedimenttitutkimukset. Julkaisussa Heikkinen M.-L. (toim.) ja Tero Väisänen (toim.), 2007. Pyhäjärven Junttiselän tila ja kunnostusmahdollisuudet. Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen raportteja 7/2007. ISSN 1796-1947 (verkkojulkaisu).
- Mäkinen, J. & Pajunen, H. (2005). Correlation of carbon with acid-soluble elements in Finnish lake sediments: two opposite composition trends. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 5, 169 – 181.
- Opasnet Suomi (2014). Opasnet Suomi-projektin osanottajat, "Sedimentin huokosvedet," *Opasnet Suomi*, http://fi.opasnet.org/fi-opwiki/index.php?title=Sedimentin_huokosvedet&oldid=20443 (haettu tammikuun 7, 2019).
- Pasanen, A., & Backnäs, S., (toim.), 2013. MINERA-hankkeen tapaustutkimus: Riskinarviointimenetelmien testaaminen Luikonlahden ja Kylylahden kaivosalueella. Arkistoraportti 125/2013. Geologian tutkimuskeskus. 243 s.
- Ramboll (2018). Terrafamen kaivoksen tarkkailu vuonna 2017. Osa XI: sedimentin laatu. Nuasjärven purkupuutken vaikutus-tarkkailu. Tarkkailuraportti. Ramboll Finland Oy 11.4.2018
- Räisänen M. L. (2015). Pyhäjärven Särkijärven valuma-alueen pintavesien ja sedimenttien kemiallinen nykytila vuonna 2010. Arkistoraportti 62/2015. Geologian tutkimuskeskus. 21 s.
- Räisänen M. L., H. Nykänen, J. Mäkinen ja M.-L. Heikkinen (2007). Junttiselän veden happamoituminen keväällä ja sitä säätelevät tekijät. Julkaisussa Heikkinen M.-L. (toim.) ja Tero Väisänen (toim.), 2007. Pyhäjärven Junttiselän tila ja kunnostusmahdollisuudet. Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen raportteja 7/2007. ISSN 1796-1947 (verkkojulkaisu).
- Syke, ELY-keskukset. Ympäristöhallinnon tietojärjestelmät/Vedenlaatu. Kainuun järvien pH- ja sähkönjohtavuusarvot ajalla 01.01.2010-12.11.2018, puolivälin vesikerros, epävarma tulos pois. Haettu Hertta 5.7-järjestelmästä 12.11.2018.
- Tenhola M., Räisänen M. L. ja J. Lerssi (2015). Luikonlahden Palolammen kemiallinen nykytila vuonna 2005. Arkistoraportti 52/2015. Geologian tutkimuskeskus. 32 s.
- Väänänen K., Kauppila T., Mäkinen J., Leppänen M. T., Lyytikäinen M., Akkanen J. (2016). Ecological risk assessment of boreal sediments affected by metal mining: Metal geochemistry, seasonality and comparison of several risk assessment methods. Integrated Environmental Assessment and Management, 12(4): 759–771.
- Ympäristöministeriö 2007. Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007. Ympäristöministeriö. 210 s.

7 Pintasedimenttien ja huokosveden pitkäaikais- ja vuodenaikaisvaihtelu kaivosympäristössä: Tapaus Nuasjärvi

Jari Mäkinen

7.1 Johdanto

Vaikka suuri osa järvisedimenttien kiintoaineksesta vajoaa ja akkumuloituu altaan pohjalle ja pysyy siellä muuttumattomana, tapahtuu osassa sedimenttifraktiota vuodenaikaan, kemiallisiin muutoksiin ja pidempiaikaiseen muuttumiseen liittyviä koostumusvaihteluja. Herkimmin muutokset näkyvät hapetus-pelkistysprosesseihin osaaottavissa alkuaineissa: As, Fe, Mn ja P. Koska Nuasjärveen on viimeisen n. 25 vuodenaikana kohdistunut sulfaatin kuormitusta (TerraFame 2017), otettiin Nuasjärvestä pintasedimenttisarjoja eri kuormitusalueilta ja eri vuodenaikoina. Pisteet Nj23 ja Nj35 sijaitsevat lähinnä sulfaatin kuormituslähdettä (purkuputki ja Jormasjoki) kun taas Nj51 sijaitsee kauempana kuormituslähteistä (Kuva 39). Kustakin pisteestä otettiin näytesarjat pintasedimentistä ja huokosvedestä loppupalvelulla 2017 ja kevätkierron jälkeen kesällä 2017.

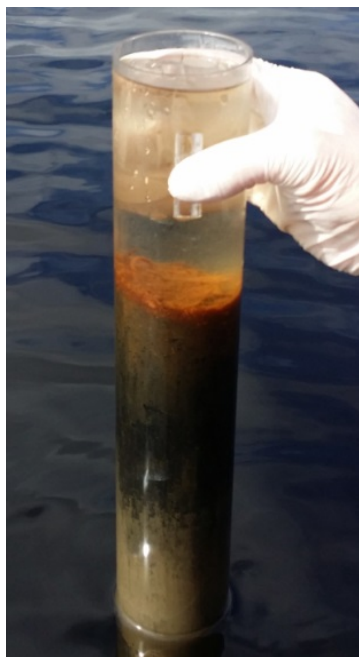


Kuva 39. Nuasjärven sedimenttinäytteenottopisteet vuosilta 2006–2018. GTK on kerännyt aineistoa vuosina 2005, 2006 (Mäkinen & Kauppila 2005, Mäkinen ym. 2010) ja tätä raporttia varten v. 2017 ja 2018 (Nj23_2017 ja Rehja_2018). Vuosina 2015 ja 2017 on TerraFame Oy kerännyt näytteitä sedimentin pintaosista velvoitetarkkailua varten purkuputken ympäristöstä ja osittain samoista pisteistä kuin GTK v. 2005 (TerraFame 2016, TerraFame 2018). Vrt. Liite 4c Taulukko 1.

Vedenlaadun pidempiaikainen seuranta Nuasjärvestä osoittaa, että pisteessä Nj23 sähkönjohtavuus on alkanut kohoamaan selvästi jo 1990-luvun alkupuolella ja maksimiarvot on saavutettu vuoden 2010 molemmin

puolin (TerraFame 2017). Sen jälkeen arvot ovat laskeneet ja alkaneet uudelleen kohoamaan vuoden 2015 jälkeen. Sähkönjohtavuus korreloi pitkälti sulfaattipitoisuuden kanssa, joten kysymys on tässä tapauksessa Mondo Mineralsin ja TerraFame Oy:n sulfaattikuormituksista. Alusveden Mn-pitoisuuksien ja sähkönjohtavuuden välillä on ajallinen yhteys ja ensimmäisen kerran kohonneita Mn-pitoisuuksia esiintyy aikavälillä 2009 – 2012. Sama piirre esiintyy vuosina 2015 ja 2016.

Alusveden Mn-pitoisuuksia on seurattu myös Rehjan syvänteessä ja tilastojen mukaan suurimmat alusveden Mn-pitoisuudet ajoittuvat 1980 – 1990-luvuille ja tässä tapauksessa piirre liittyy alhaisiin happipitoisuuksiin (TerraFame 2017. Kuva 6-45).



Kuva 40. Sedimenttinäyte pisteestä Nj23_2017. Sedimentin pintaosa on punertava, mikä viittaa hyvään happitilanteeseen sedimentin ja alusveden rajapinnassa. Sen alapuolella on tumma sulfideja sisältävä kerros, joka sisältää viimeisen n. 50 vuoden kertymän. Sedimenttiin kertynyt rikki on peräisin kaivoskuormituksesta sekä ilmaperäisestä laskeumasta.

7.2 Menetelmät

Koska sulfaattikuormitus on ollut koholla viimeiset 25 vuotta, otettiin sedimenttinäytteitä osin samoista pisteistä kuin v. 2005 ja 2006 näytteenottokampanjoissa (Kuva 39, Mäkinen & Kauppila 2005, Mäkinen ym. 2010). Lisäksi tarkasteluun otettiin TerraFame Oy:n v. 2015 ja 2017 keräämä pintasedimenttiaineisto, jossa näytteitä on otettu myös samoista pisteistä kuin 2005 (TerraFame 2016, TerraFame 2018). Siten aineisto muodosti ajallisesti kaksi ryhmää: 2005–2006 näytteet ja 2015–2018 näytteet. Aineisto kattoi pitoisuusmääritykset sedimentin pintaosasta (0–2 cm) sekä 1 cm:n jaotuksella määritetyt sedimenttiprofiilit (Nj25_2006 ja Nj23_2017). 1 cm:n jaotuksella määritetyistä profiileista voitiin seurata pidemmän aikavälin muutoksia ylimmän 13 cm:n matkalta.

Alueellisesti aineisto jakautui seurantapisteen Nj23 läheisyydessä oleviin näytteisiin, joiden alueella sulfaattikuormitus on ollut muuta järveä suurempi viimeiset 25 vuotta. Pisteiden Nj3, Nj51 ja Rehja_2018 (X_Euref = 543124, Y_Euref = 7120255) alueella sulfaattikuormitus on ollut vähäistä.

Vuodenaikaiseuranta varten otettiin sedimentti-, alusvesi- ja huokosvesinäytteitä lopputalvesta 2017 talvikerrastuneisuuden aikaan ja kevätkierron jälkeen kesäkuussa 2017. Näytteet sijoituivat velvoitetarkkailupis-

teille Nj23, Nj35 ja Nj51 (Mäkinen 2017). Talvikerrostuneisuuden aikaiset näytteet otettiin 11.04.2017, 24.04.2017 sekä 31.05.2017. Toukokuun näytteenotto tehtiin välittömästi jäidenlähdön (27.05.2017) jälkeen, jolloin kaikissa Nuasjärven syvänteissä ei talvikerroksellisuus ollut vielä purkautunut (Mäkinen 2017). Toukokuun lopussa otettu sedimenttiprofiili Nj23-syvänteestä jaettiin 1 cm ja 2 cm osiin ja koostumusta verrattiin näytesarjaan Nj25_2006 (Mäkinen ym. 2010). Molemmat sarjat on otettu talvikerroksellisuuden aikana. Muut näytteet on jaoteltu 1, 2 3 ja 5 cm välein, joten pitoisuuskeskiarvot laskettiin välille 0 – 3 cm ja 0 – 5 cm painottaen kuiva-aineksen painolla.

Kevätkierto tapahtui kohteessa Nj23 vaiheittain 6.-15.6.2017. Kevätkierron jälkeen otettiin yksi näyte pisteestä Nj51 15.6.2017 ja kaksi näytettä pisteestä Nj23 29.6.2017. Pisteestä Nj23 näytesarjasta toinen lähetettiin suoraan analysoitavaksi ja toinen sarja analysoitiin vasta n. kuukauden kuluttua näytteenotosta. Pisteestä Nj35 otettiin maaliskuun aikana kaksi näytesarjaa, mutta kesän aikana ei otettu näytteitä, koska kierto tässä pisteessä ei toteutunut täysin.

Kevätkierron jälkeinen ajanjakso oli siten vain noin kaksi viikkoa, joten tässä ajassa tuli esille vain nopeimmat sedimentin pintaosassa tapahtuvat muutokset. Ihanteellisin kierron jälkeinen näytteenottoajankohta olisi loppusyksy.

7.3 Tulokset ja johtopäätökset

Vuosina 2006 ja 2017 otettujen sedimenttiprofiilien pitoisuuksia vertailtiin siten, että 1980-luvulle sijoittuva Ni-maksimipitoisuus asetettiin vertikaaliseksi referenssitasoksi. Ni-maksimin syvyysero 2006 ja 2017 näytesarjojen välillä oli n. 2 cm (Liite 4a). Molemmissa kuvaajissa Ni-pitoisuus laskee kohti sedimentin pintaa, eikä merkittäviä muutoksia ole ollut havaittavissa vuosien 2006 ja 2017 pintaosassa.

Kuitenkin sedimentin pintaosassa n. 5 cm syvyyteen saakka As, Co, Fe, Mn ja P-pitoisuudet ovat pienentyneet v. 2006 tasoon nähden, eikä pinnanläheistä pitoisuusmaksimia esiinny. Tämä kertoo redox-potentiaalin pienemisestä alusveden ja sedimentin rajapinnalla, jolloin sedimentin huokosvedessä kulkeutuvat ainekset eivät ole saostuneet sedimentin yläosaan, vaan ovat liikkuneet sedimentistä alusveteen. Muutokset näkyvät myös pintasedimentin (0–2 cm) koostumusvaihteluissa kun verrataan vuosina 2005, 2006 sekä vuosien 2015 jälkeen otettuja näytteitä (Liite 4c Taulukko 1). Sedimentin pintaosan punertava väri kertoo hapetustilanteen olevan hyvä sedimentin pintaosassa, joten hapettomuus ei näytä todennäköiseltä syytä muutoksiin alusvesi/sedimentti-rajapinnassa (Kuva 40). Ilmeisesti kysymys on lisääntyneen sulfaattikuormituksen vaikutuksesta. Alusveden Mn-pitoisuuksien perusteella voidaan olettaa, että Mn on liennut normaalia enemmän vuosina 2009 – 2012 ja uudelleen 2015 ja 2016. Alusveden ajallinen koostumusseuranta siten tukee sedimentin pintaosassa tapahtuneita muutoksia vuosijaksojen 2005–2006 ja 2015–2017 näytesarjojen välillä.

Toisaalta taas Ca ja Na-pitoisuudet ovat lisääntyneet sedimentissä ainakin näytteenottosyvyyteen (13 cm) saakka. Nämä näyttävät olevan alkuaineita, jotka alusveteen kohdistuvan kuormituksen aikana diffundoituvat melko helposti sedimentin sisällä olevaan huokosveteen.

Nuasjärven pohjoispuoleisessa altaassa ei sedimentin pintaosan (0–2 cm) koostumuksessa ole tapahtunut suuria muutoksia. Mm. Fe ja Mn-pitoisuudet olivat v. 2006 pisteessä 3 Nuas 5,6 % ja 3500 mg/kg. Pisteessä Nj51 Fe ja Mn-pitoisuudet olivat v. 2017 5,6 % ja 3460 mg/kg. Koska sulfaattikuormitus ei ole ulottunut tälle alueelle, ei muutoksia alkuaineiden sitoutumisessa ole esiintynyt.

Purkuputken läheisyydessä otetuissa pintasedimenttinäytteissä (0–2 cm) on kuitenkin suuria Mn-pitoisuuksia johtuen kuormituspisteen läheisyydessä (Terrafame 2017, kuva 6–43, kuva 6–46). Nämä näytteet sijaitsevat n. 8 m syvyydessä, joten talvikerroksellisuuden aikaan ne ovat kemokliinin yläpuolella, toisin kuin muut vertailussa mukana olevat syvännealueen pisteet (Mäkinen 2017).

Rehjan syvänteessä tilanne on sama v. 2018 kuin pisteessä Nj23 v.2006: eli sedimentin pintaosassa esiintyy Fe-Mn-pitoisuusmaksimit (Liite 4b). Pitoisuusjakauman perusteella näyttää siltä, että sulfaattikuormitus ei ole vaikuttanut alkuaineiden sitoutumiseen myöskään Rehjan alueella. Voidaan siten todeta, että sulfaattikuormitus on vähentänyt alkuaineiden pidättymistä mutta muutos rajoittuu kuormituslähteen läheisyyteen.

Nuasjärven pintasedimentin vuodenaikaismuutoksia verrattiin näytepisteen Nj23 kohdalla kolmen talvikerrostuneisuuden aikaan ja kahden kevätkierron jälkeen otetun näytesarjan välillä. Pisteen Nj51 kohdalla käytössä oli yksi talvikerroksellisuuden aikaan ja yksi kevätkierron jälkeen otettu näytepari.

Lyhyestä kevätkierron jälkeisestä ajanjaksosta johtuen muutokset sedimentin pintaosassa jäivät vähäisiksi. Merkittävin pisteen Nj51 kohdalla oleva muutos oli S-pitoisuuden pieneneminen pintasedimentissä tasolta 4710 mg/kg tasoon 4020 mg/kg. Pisteen Nj23 kohdalla sen sijaan Na-pitoisuuden muutos oli merkittävä. Talvikerroksellisuuden aikaan sedimentin pintaosan (0–3 cm, 0–5 cm) Na-pitoisuudet olivat keskimäärin 684 mg/kg, mutta kevätkierron jälkeen pitoisuudet olivat vain 468 mg/kg. Pitoisuus laski samalle tasolle kuin ennen nykyistä kaivostoimintaa v. 2006, joten Na näyttää diffundoituvan vedestä sedimenttiin ja takaisin hyvin nopeasti. Ca-pitoisuudet olivat vastaavasti talviakana 7845 mg/kg ja kevätkierron jälkeen 7229 mg/kg. Sedimentin pintaosan koostumus pisteissä Nj23 ja Nj35 oli melko samantyyppinen, sillä Nj35:ssa Ca ja Na-pitoisuudet oli 8525 mg/kg ja 679 mg/kg (Liite 4b).

Loppupalven ja kevätkierron väliset koostumusmuutokset huokosvedessä näkyivät eri tavalla riippuen siitä, kuinka kaukana piste sijaitsi kuormituslähteestä. Piste Nj51 sijaitsi kauempana kuormituslähteestä, joten vuodenaikaismuutos näkyi selvimmin vain Fe ja Mn-pitoisuuksien vähenemisenä kevätkierron yhteydessä. Maaliskuussa Fe- ja Mn-pitoisuudet olivat sedimentin pintaosan huokosvedessä 31 mg/l ja 11.1 mg/l. Kevätkierron jälkeen Fe- ja Mn-pitoisuudet olivat vähentyneet tasolle 22.1 mg/l ja 5.9 mg/l. Piste Nj23 sijaitsi kuormituslähteen tuntimassa, joten muutos tässä kohtaa oli voimakkaampi: Ca, Fe, Mg, Mn, S ja Zn-pitoisuudet pienenivät n. puolella kevätkierron jälkeen (Liite 4c Taulukko 2).

LÄHTEET

- Mäkinen J. 2017. Terrafame Oy:n purkuvesien leviäminen ja käyttäytyminen Sotkamon Nuasjärvellä. Geologian tutkimuskeskus GTK/69/03.01/2017 50404-40098.
- Mäkinen, J. & Kauppila, T. 2005. Nuasjärven, Jormasjärven ja Kolmisopen geokemialliset ja paleolimnologiset tutkimukset. Mondo Minerals Oy, Lahnaslammen kaivos. Geologian tutkimuskeskus, Itä-Suomen yksikkö.
- Mäkinen, J., Kauppila, T., Loukola-Ruskeeniemi, K., Mattila, J. & Miettinen, J. 2010. Impacts of point source and diffuse metal and nutrient loading on three northern boreal lakes. *Journal of Geochemical Exploration* 104, 47–60.
- Terrafame Oy. 2016. OSA VII: SEDIMENTIN LAATU JA NUASJÄRVEN PURKUPUTKEN VAIKUTUSTARKKAILU. Tarkkailuraportti. Ramboll Oy.
- Terrafame 2017. Terrafame Oy Vesienhallinta. Ympäristövaikutusten arviointiselvitys, Pöyry 28.03.2017
- Terrafame Oy. 2018. Terrafamen kaivoksen tarkkailu vuonna 2017. Osa XI: sedimentin laatu. Ramboll Oy.

OSA II Kunnostus



Sekoituskokeita Pyhjärven Junttiselällä talvella 2016. Kuva: Tiina Laamanen.

8 Kerrostuneisuuden purkamisen geokemialliset vaikutukset

Jari Mäkinen, Tommi Kauppila

8.1 Johdanto

Kaivosvedet, erityisesti metallimalmikaivoksilta, sisältävät yleensä runsaasti elektrolyyttejä, erityisesti sulfaattia ja metalleja, minkä vuoksi kaivosvesien tiheys on normaalia suurempi. Pintavesimuodostumiin johdettuina kaivosvesien suurempi tiheys vaikuttaa niiden sekoittumiseen vastaanottavaan veteen. Tiheyden vaikutus on havaittavissa virtavesistöissäkin, mutta erityisesti järvissä elektrolyyttirikkaiden kaivosvesien kulkeutuminen altaan pohjan myötäisesti syvemmälle altaaseen tiheydensä mukaiseen vesikerrokseen, kasvattaa vähitellen alusveden tiheyttä. Lopulta seurauksena voi olla tilanne, jossa vesikerroksia sekoittavat voimat eivät enää pysty aikaansaamaan täyskiertoa edes keväisin ja syksyisin, jolloin se veden lämpötilaprofiilin puolesta olisi mahdollista. Mikäli elektrolyyttejä ei myöskään poistu alemmasta, tiheydeltään suuremmasta vesikerroksesta sedimenttiin tai päällä olevaan veteen, altaaseen voi muodostua pysyvä kerroksellisuus.

Pysyvästi kaivosvesien kerrostuneisiksi muuttamiin, 'kaivosmeromiktisiin' altaisiin muodostuu tyypillisesti vähähappinen ja päällysvettä (miksolimnion) pelkistävämpi alusvesi (monimolimnion), jonka sähkönsäilyvyys on liuenneiden aineiden vuoksi korkea. Alusveden ja päällysveden rajapinnalla (kemokliini) saattaa myös vaikuttaa saostumisreaktioita, jotka palauttavat liuenneita aineita takaisin alempaan vesikerrokseen, jos niitä on diffuusion tai sekoittumisen vuoksi kulkeutunut ylempään vesikerrokseen. Pelkistävä vesikerros altaan pohjalla vaikuttaa aineiden liukoisuuteen ja esimerkiksi eliöiden elinmahdollisuuksiin, myös sedimentissä. Pysyvä kerrostuneisuus (meromiktisyys) on hyvin harvassa boreaalisen alueen järvessä luonnollinen tilanne, minkä vuoksi kaivosvesien kuormittamien järviä tai niiden sedimenttien kunnostamishankkeisiin tyypillisesti liittyy myös pysyvän kerrostuneisuuden purkaminen.

Kerrostuneisuuden purkaminen on monesti käytännöllisintä tehdä sekoittamalla, mutta tähän liittyy riskejä, jotka johtuvat pelkistyneiden pohjan läheisten vesien ja sedimenttien sisältämien metallien ja metalleja sisältävien faasien hapettumisesta. Hapettumisreaktioiden ja samanaikaisen saostumamuodostuksen seurauksena voi olla happamuuden merkittävä lisääntyminen. Tässä osiossa (TP3, OT1) tarkasteltiin kaivoskerrostuneita vesiä sekoitettaessa tapahtuvia muutoksia ja niiden aiheuttamia riskejä sekä kunnostuksen reunaehdoja.

8.2 Aineisto ja menetelmät

8.2.1 Kohteet

Kerrostuneisuuden purkamisen tarkastelussa käytettiin aineistoja viideltä kaivosvaikutteiselta järveltä, joiden kerrostuneisuuskehitys on häiriintynyt. Kohdealtaat olivat Petkellahti, Kaavi (Luikonlahden kaivos ja rikastamo), Valkeinen, Leppävirta (Kotalahden kaivos), Junttiselkä, Pyhäjärvi (Pyhäsalmen kaivos), sekä Kivijärvi ja Salminen, Sotkamo (Talvivaaran kaivos).

8.2.2 Kenttämittaukset

Kohdekohteissa tehtiin syvyyssuuntaisia kenttämittauksia vesirungosta useita suureita mittaavalla laitteella (Yellow Springs Instruments, YSI ProDSS). Kaikista kohteista mitattiin lämpötila, liuennut happi ja hapen kyllästysaste, sähkönjohtavuus, pH, pelkistysaste (ORP) ja sameus (FNU). Pelkistystila (ORP) mitattiin platinaelektrodilla ja tulokset ilmoitetaan joko suoraan platinaelektrodilukemina (ORP) tai Eh-arvoiksi lasketuina. Laitteet kalibroitiin ennen käyttöä ja anturien annettiin tasapainottua laskemalla niitä syvemmälle riittävän hitaasti. Kylmässä vedessä erityisesti pH ja ORP -elektrodit reagoivat kuitenkin hyvin hitaasti.

8.2.3 Vesianalyysit

Kohdejärvistä otettiin vesinäytteitä jään päältä kevättalvella 2016 eri vesikerroksista - päällysvedestä, alusvedestä sekä vaihtelevasti harppauskerroksesta ja aivan sedimentin yläpuolelta. Salmisesta otettiin näytteet ainoastaan alusvedestä.

Vesinäytteistä määritettiin alkaliniteetti titraamalla heti kentällä näytteenoton jälkeen. Liukoisten alkuaineiden pitoisuudet määritettiin 0,20 µm suodatetuista ja typpihapolla kestävyidystä näytteistä ICP-OES/MS menetelmillä alkuaineesta riippuen. Lisäksi näytteistä määritettiin anionit suodattamattomasta näytteestä (F⁻, Br⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) ja DOC suodatetusta, fosforihapolla kestävyidystä näytteestä.

8.2.4 Hapetuskokeet

Joistakin alusvesinäytteistä tehtiin myös hapettumiskokeita ottamalla vesinäyte kahden litran muovipulloon ja antamalla sen hapettua laboratoriossa korkki löyhästi paikoillaan ilman hapen vaikutuksesta. Hapettumisen etenemistä seurattiin muutamien päivien ajan mittaamalla veden ominaisuuksia ja tarkkailemalla saostumien syntyä silmämääräisesti. Lopuksi tutkittiin hapetetun vesinäytteen liukoinen alkuaineekoostumus.

8.2.5 Sekoituksen vaikutuksien mallinnus

Kaivoskerrostuneen järven kunnostamista vesikerroksia sekoittamalla simuloitiin PHREEQC –mallinnuksella (Minteq.v4 tietokanta), sekoittamalla vähitellen päällysvettä (miksolimnion) alusveteen (monimolimnion). Sekoitettavien vesien ominaisuudet perustuvat kevättalven 2016 näytteenottoon Petkellahdelta (Kaavi, Luikonlahden kaivos), Kivijärveltä (Sotkamo, Talvivaaran kaivos) ja Junttiseltä (Pyhäjärvi, Pyhäsalmen kaivos). Näytteet valittiin siten, että ne edustivat tyypillisiä päällysveden ja alusveden ominaisuuksia, eli näytteitä ei ollut otettu läheltä kemokliinia. Mallinnuksissa sekoitettiin alusveteen päällysvettä suhteissa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, ja 70 % siten, että jokainen sekoitus tehtiin erikseen. Jokaisessa sekoituksessa sallittiin basaluminiitin ja götiitin saostuminen. Ferrihydriitin saostuminen tuottaisi suurin piirtein vastaavan tuloksen, mutta sen liukoisuus on hieman suurempi kuin götiitin.

8.3 Tulokset

8.3.1 Kenttämittaukset kohdejärvien kerrostuneisuudesta

Kenttämittauksia tehtiin loppupalvella viidestä järvestä, jotka olivat pysyvästi tai vain talviaikaan kerrostuneita (Junttiseltä) ja joissa alusvesi oli kaivoskuormituksen vuoksi muuttunut hapettomaksi (Kuvat 41–42). Mittaukset tehtiin YSI proDSS -mittarilla. Kaikissa järvissä näkyi tähän vuodenaikaan lämpötilagradiendi, jossa ylin vesikerros oli hyvin kylmää, noin 1–2 asteista ja syvemmällä oli noin neljäasteista vettä. Lämpötilakerrostuneisuus ei ollut jyrkkä vaan vaihtuva erityisesti kemokliinin yläpuoliselta osalta.

Kaikissa järvissä näkyi, paitsi lämpötilakerrostuneisuus, myös kemiallinen kerrostuneisuus. Päällysveden (miksolimnion) sähkönjohtavuus oli kaikissa järvissä selvästi alhaisempi kuin sen alla olevan alusveden, mikä kuvastaa alemman vesikerroksen suurempaa liuenneiden aineiden määrää. Joissakin järvissä aivan alin,

sedimentin yläpuolinen vesikerros, oli vielä tätäkin sähköä johtavampaa (Valkeinen). Erityisesti Talvivaaran kaivoksen vaikutuksen kohteena olleissa Salmisessa ja Kivijärvessä alemman vesikerroksen sähkönjohtavuus oli korkea, 8000–10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kun se vaihteli 600–800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Petkellahdessa, Valkeisessa ja Junttiselän syvänteessä.

Korkeampien sähkönjohtavuusarvojen lisäksi alusvedelle oli tyypillistä hyvin matala happipitoisuus. Useissa tutkimusjärvissä alempi vesikerros oli mittausten perusteella hapeton. Loppupalvesta, jolloin päänlysveden liike-energia ei aiheuta alusveden yläosan kulumista (eroosiota), happipitoisuuden väheneminen ei tapahdu yhtäkkisesti, vaan järvestä riippuen kymmenien senttien tai parin metrin matkalla, kun happi kuluu orgaanisen aineksen tai pelkistyneiden epäorgaanisten liuenneiden aineiden hapettamiseen. Kivijärvessä ja Salmisessa hapen väheneminen kemokliinissa on jyrkintä.

Happipitoisuus on yhteydessä veden hapetus-pelkistystilanteeseen, mutta ORP ei riipu pelkästään siitä. Tarkastelluissa järvissä päänlysveden vesi oli hapettavaa, mitatun ORP:n ollessa n. +200 - +300 mV (Eh n. +400 - +700 mV). Alusvedessä ORP laski kaikissa järvissä -200 - -150 mV tasolle (Eh n. 0 - +70 mV) viimeistään pohjan läheisessä vedessä. Useissa järvissä korkeimmat ORP -arvot mitattiin päänlysv- ja alusveden välisessä kemokliinissa, jossa ORP:n ja happipitoisuuden syvyysjakaumat eivät välttämättä seuraa toisiaan. Kemokliinissa havaittiin happipitoisuuteen verrattuna korkeita ORP -arvoja vyöhykkeessä, jossa happipitoisuus oli jo laskenut ylempään vesikerroksen verrattuna. Mikäli kyse ei ole mittausteknisestä seikasta (ORP-elektrodin hidas reagointi), tulos viittaa muihin hapettimena toimiviin faaseihin tässä vyöhykkeessä.

Kemokliinissa havaitaan useimmissa tutkimusjärvissä korkeiden ORP -arvojen kohdalla myös ohut matalamman pH:n ja korkeampien sameusarvojen vyöhyke. Sameutta voi aiheuttaa alemmasta vesikerroksesta kulkuvien pelkistyneiden raudan esiintymismuotojen hapettuminen rautaoksidi, -hydroksidi ja -hydroksisulfaattisaostumiksi hapettavammassa oloissa. Pelkistyneiden esiintymismuotojen hapettuminen ja erityisesti saostumien syntyminen vapauttavat protonihappamuutta, joka näkyy alentuneena pH:na sameassa vesikerroksessa. Alimmat pH-arvot kemokliinissa mitattiin Junttisellä (n. pH 4) ja Salmisessa (n. pH 3,5). Muissa kohteissa samean vesikerroksen pH vaihteli välillä 5,9–6,7. Junttisellä ja Salmisessa havaittiin myös selkeät piikit ORP-arvojen syvyysjakaumassa kemokliinissa, kun muissa järvissä 'ylimääräinen' ORP näkyi lähinnä korkeina ORP-arvoina happipitoisuuden jo alennuttua.

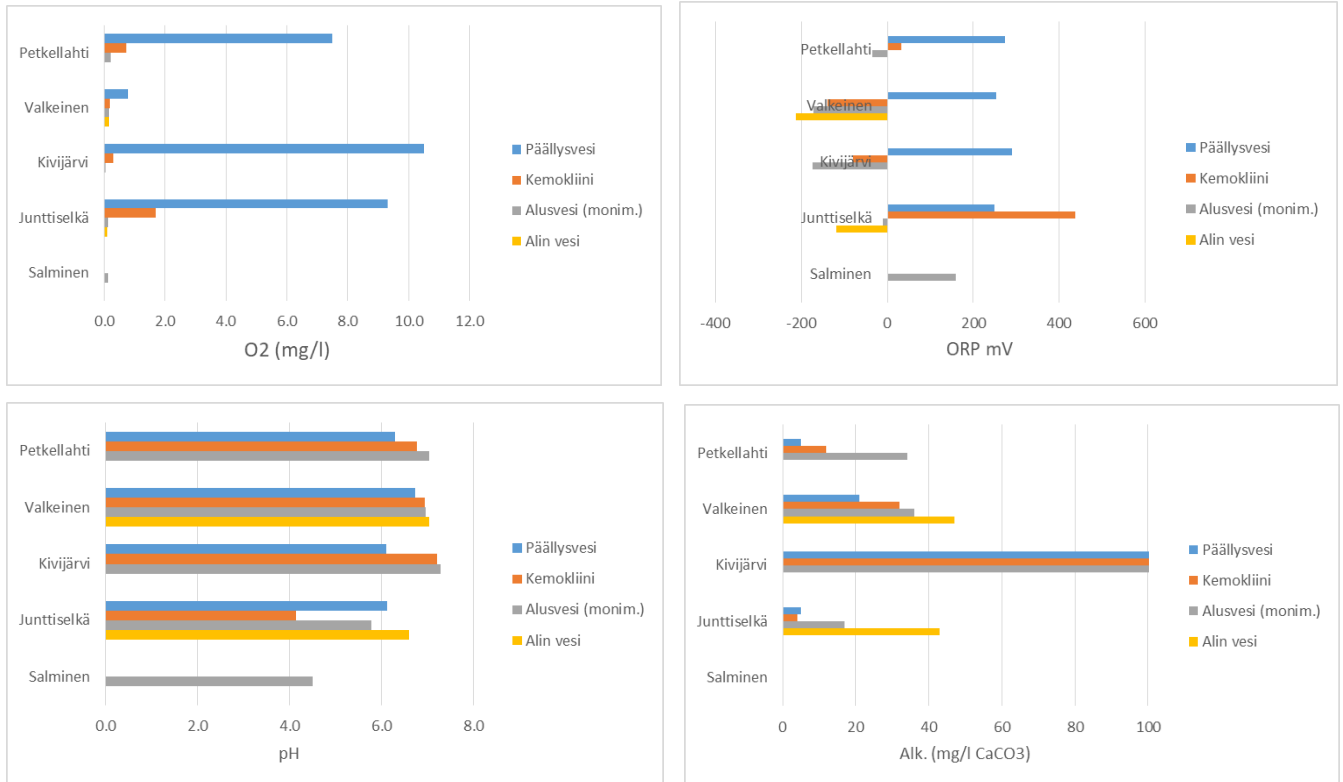
8.3.2 Sekoittumiskerroksen ja alusveden kemialliset ominaisuudet

Päänlysveden (miksolimnion, sekoittuva kerros) ja alusveden kemialliset ominaisuudet poikkesivat monilta osin huomattavasti toisistaan. Kuten edellä kuvattiin, päänlysvesi oli kaikissa kohteissa kevättalvella jään alla hyvähappista (8–10 mg/l) ja hapettavaa (ORP n. +250 - +300 mV). Alusveden happipitoisuudet olivat alhaisia (0,06–0,2 mg/l) ja ORP päänlysvettä alhaisempi mutta järvien välillä voimakkaasti vaihteleva, eikä yhdessäkään järvessä hyvin alhainen (-10 - -173 mV).

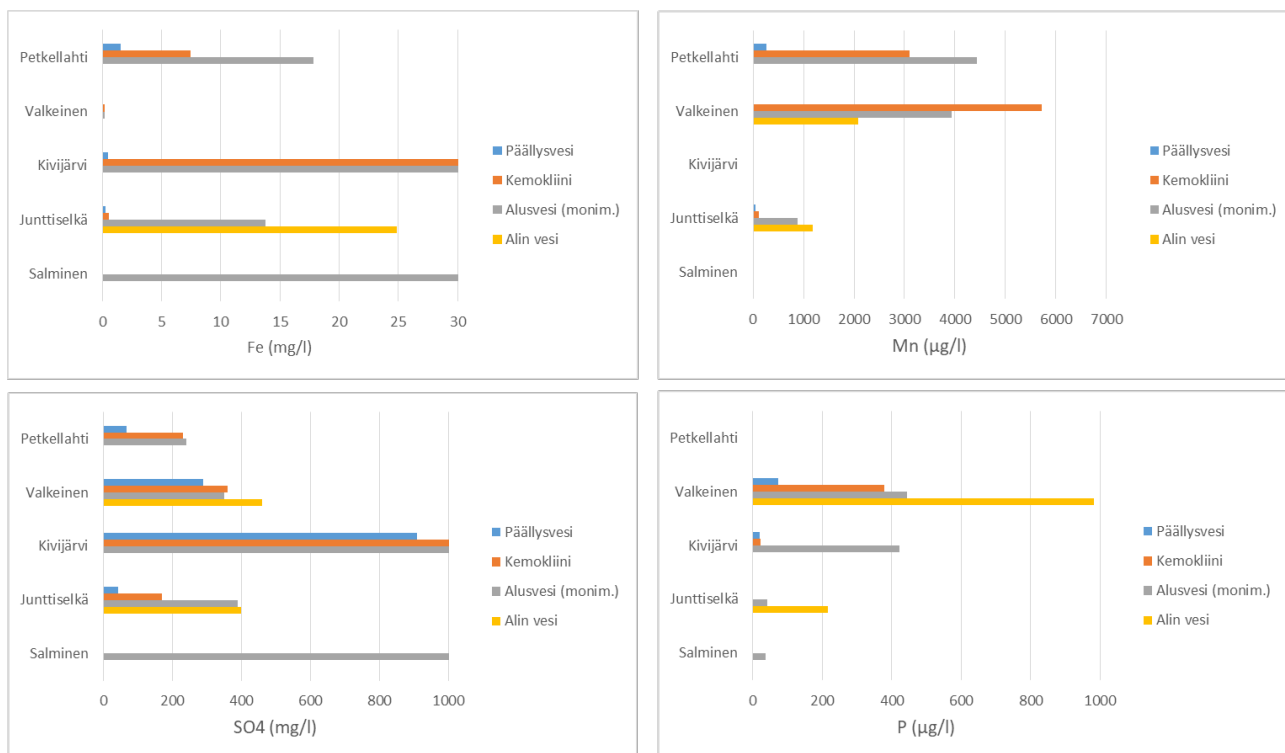
Päänlysveden alkaliniteetissa oli laajaa vaihtelua (5–21 mg CaCO_3 , Kivijärvi 110 mg CaCO_3) ja alusveden alkaliniteetti-arvot olivat kaikissa järvissä päänlysvettä korkeammat (17–36 mg CaCO_3 , Kivijärvi 1250 mg CaCO_3). Myös pH oli kaikissa järvissä alusvedessä päänlysvettä korkeampi, mutta yhdessäkään järvessä päänlysveden tai alusveden vesi ei ollut selvästi hapanta (pH 5,8–7,0, Kivijärven alusvesi 7,29).

Kaivosvesien kerrostamien järvien kunnostamisen kannalta tärkeitä ovat huonohapissa alusvedessä liukoisena esiintyvät komponentit, esimerkiksi rikin, raudan, mangaanin, typen ja alumiinin muodot, jotka hapettuessaan ja muodostaessaan saostumia alentavat pH:ta. Erityisesti rauta on tärkeässä roolissa tutkimusjärvissä, koska sitä voi olla vedessä suhteellisen runsaasti ja se saostuu kohdejärvien pH-Eh oloissa. Junttisellä ja Petkellahden alusvesinäytteissä rautaa on 6–25 mg/l (110–445 μmol) kun taas Valkeisen vedessä rautaa on hyvin vähän (0,07–0,2 mg/l). Viimeaikaisesta kuormituksesta kärsineissä Kivijärvessä ja Salmisessa rautaa on alusvedessä runsaasti, 225–235 mg/l. Alumiinin pitoisuudet ja molaarisuudet ovat kohdejärvissä rautaa alhaisempia ja mangaani ei saostu helposti kohdejärvien pH oloissa.

Kaivosvesien kuormittamien järvien kunnostamisen tutkimuksessa keskitytään tyypillisesti happamuutta aiheuttaviin tekijöihin. Nyt saatujen tulosten perusteella joidenkin järvien kohdalla olisi hyvä tarkastella myös alusveden fosforipitoisuuksia. Erityisesti Valkeisen alusvedessä on hyvin suuria pitoisuuksia fosforia (443–982 µg/l), mutta korkeita fosforipitoisuuksia mitattiin myös Junttiselän syvänteen pohjan läheisestä vedestä (225 µg/l) ja Kivijärven alusvedestä (422 µg/l).



Kuva 41. Eri vesikerrosten happipitoisuus, ORP, pH ja alkaliniteetti. Alkaliniteettiakseli on katkaistu Kivijärven hyvin korkeiden arvojen vuoksi.



Kuva 42. Raudan, mangaanin, sulfaatin ja fosforin pitoisuudet vesinäytteissä.

8.3.3 Hapetuskokeet

Neljästä kohteesta otettiin suodattamaton alusvesinäyte kahden litran muovipulloon ja siitä mitattiin vedenlaadun muutoksia eri ajankohtina. Näytteiden annettiin hapettua ilman vaikutuksesta korkki löyhästi kiinnitettynä. Mittaukset tehtiin YSI professional plus -mittarilla. Lisäksi pH-mittaukset toistettiin WTW pH340i -mittarilla.

Tulosten (Taulukko 17) mukaan veden hapettuessa pH alkoi laskea ja ORP kohota Junttiselän, Kivijärven ja Salmisen näytteissä. Valkeisen vesinäytteessä ei tapahtunut mainittavia muutoksia. pH-alenema oli voimakkain vasta useiden päivien jälkeen hapettumisen aloittamisesta ja huomionarvoista on, että pH aleni voimakkaimmin niissä kohteissa, missä pH oli kenttämittausten mukaan alimmillaan kemokliinin kohdalla. Yleistäen voisi siten todeta, että kenttämittauksissa havaittu kemokliinin kohdalla oleva alhainen pH-arvo antaa viitteitä alusveden happamoitumispotentiaalista.

Taulukko 17. Hapetuskokeiden tulokset.

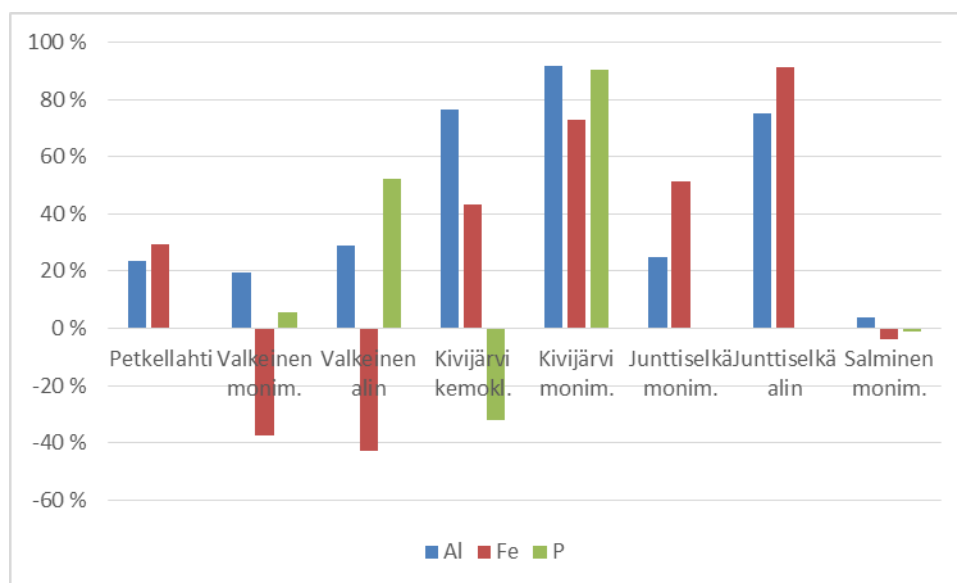
Pvm	Järvi	T C	DO_%	DO mg/kg	SPC	pH	ORP	pH (WTW)
18.08.2016	Valkeinen	12	75	8.0		7.53	40	
19.08.2016	Valkeinen	3.5	75	9.8		7.90	266	
20.08.2016	Valkeinen	3.8	81	10.8		7.88	266	
21.08.2016	Valkeinen	4.6	91	11.7		7.88	270	
23.08.2016	Valkeinen	3	94	12.5		7.80	276	
30.08.2016	Valkeinen	6	97	12.2		7.90	272	
22.03.2016	Junttiselkä		57	7.6	707	6.42	22	6.60
23.03.2016	Junttiselkä		58	6.6	691	6.11	44	6.43
23.03.2016	Junttiselkä		69	7.8	681	6.19	46	6.33
24.03.2016	Junttiselkä		71	10.0	688	6.02	69	6.50
24.03.2016	Junttiselkä	6	72	8.8	672	6.08	69	6.34
26.03.2016	Junttiselkä		73	8.8	659	5.20	133	
29.03.2016	Junttiselkä	8	71	8.3	656	5.10	198	4.90
06.04.2016	Kivijärvi	5.4	0.5	0.1	8643	7.29	-174	
06.04.2016	Kivijärvi	8.4	40.0	4.5	8033	6.38	79	
07.04.2016	Kivijärvi	8.4	44.0	4.9	8030	6.36	82	
08.04.2016	Kivijärvi	8.9	60.0	6.7	8359	5.50	124	6.20
09.04.2016	Kivijärvi	8	62.0	7.1	8317	5.50	149	6.35
10.04.2016	Kivijärvi	8.1	67.0	7.7	8306	5.40	180	6.50
17.05.2016	Kivijärvi	10.6	65.0	6.9	8077	6.17	187	
06.04.2016	Salminen	1.3	1.3	0.2	10766	4.50	168	
08.04.2016	Salminen	7.9	66.2		10500	3.40	279	4.4
09.04.2016	Salminen	7.9	71.0	8.0	10500	3.40	280	4.5
11.04.2016	Salminen	7.6	76.0	8.7	10490	3.40	281	4.4
17.05.2016	Salminen	10.6	18.5	2.0	10252	3.03	465	3.3

Osasta happamoitumiskokeeseen otetuista vesinäytteistä mitattiin myös alkuainepitoisuudet (Taulukko 18). Poikkeavimmat pitoisuudet mitattiin Salmisen alusvedestä, jossa mm. alumiini- ja rautapitoisuudet olivat erittäin korkeita. Tulosten mukaan Valkeisen alusvedessä ei tapahtunut mainittavia muutoksia neljän vuorokauden hapettamisen jälkeen, joskin DOC-pitoisuus kohosi hieman, samoin rautapitoisuus. DOC:n osalta koe toistettiin, ja tulos oli sama. Hapetuskokeet tehtiin suodattamattomista näytteistä kun taas kemialliset määritykset tehtiin suodatetusta, liukoisesta fraktiosta. Muissa kohteissa hapettuminen aiheutti DOC:n alenemaa, jolloin myös rautapitoisuudet alkoivat vähentyä raudan saostumisen myötä. Rauta saostui pullojen pohjalle punertavaksi tai tumman ruskeaksi sakaksi. LV-SEM-EDS-tutkimustulosten perusteella saostumat koostuivat pääasiassa rautaoksidaista sekä osin kipsistä. Joskus saostumat sisälsivät runsaasti mangaania. Salmisen kohdalla neljän vuorokauden hapettaminen ei kuitenkaan aiheuttanut vedessä kemiallisia pitoisuusmuutoksia, mutta vedenlaadun mittaussarjan perusteella voidaan olettaa kemiallisen muutoksen tapahtuneen vasta n. 10 vuorokauden kuluttua (Taulukko 18).

Taulukko 18. Valikoitujen alkuaineiden liukoisia pitoisuuksia ja alkaliniteettiarvot (Alk) tutkimuskohteiden alusvedestä välittömästi näytteenoton jälkeen ja pullossa tapahtuneen hapettumisen jälkeen. Valkeisen (GTK) ja Salmisen (Terraforma, velvoitetarkkailu 2015) alkaliniteettiarvot on otettu toisista vastaavalta syvyydeltä otetuista vesinäytteistä. Kivijärven alkaliniteettiarvot mitattiin välittömästi näytteenoton jälkeen ja kahden viikon hapettamisen jälkeen.

	Al µg/l	Cr µg/l	Fe mg/l	P µg/l	U µg/l	V µg/l	Zn µg/l	DOC mg/l	Alk mmol/l
Valkeinen, alusvesi 15 m	13	0.2	0.1	118	0.02	0.5	1.1	3	1.43
Valkeinen hapetus 4 vrk	13	<0.2	0.1	133	0.02	0.4	2.0	7	
Kivijärvi, alusvesi 8.5 m	344	1.0	235	422	1.8	4.9	1.6	39	2.76
Kivijärvi, hapetus 5 vrk	29	0.1	63	40	0.2	0.2	2.3	12	0.68
Junttiselkä, alusvesi 7.5 m	111	0.6	25	215	0.1	2.3	4.9	26	0.85
Junttiselkä, hapetus 4 vrk	82	0.4	19	149	0.1	1.8	6.4	11	0.00
Junttiselkä, hapetus 6 vrk	28	<0.1	2	<20	0.0	0.2	34.4	7	0.00
Salminen, alusvesi	331000	7.4	225	37	267	1.5	572	25	<0.02
Salminen, hapetus 4 vrk	332000	6.1	229	32	253	0.5	577	18	

Alkaliniteettiarvojen mukaan alhaisin puskurikapasiteetti oli Salmisessa. Junttiselällä puskurikapasiteetti hävisi hapettumisen myötä kun taas Kivijärvellä puskurikapasiteettia oli vielä jäljellä kahden viikon hapettamisen jälkeen, vaikka pH laski hieman. Ilmeisesti hyvä puskurikapasiteetti esti Kivijärven alusveden happamoitumisen kun veden happipitoisuus kohosi.



Kuva 43. Hapetuskokeissa suurimmat liukoisten pitoisuuksien muutokset mitattiin alumiinin, raudan ja fosforin kohdalla. Kuvassa positiiviset muutokset tarkoittavat saostumista (vähenemistä) ja negatiiviset liukenemistä (liukoisen pitoisuuden lisääntymistä). Hapetuskokeet tehtiin suodattamattomilla vesinäytteillä mutta määritykset tehtiin suodatetuista näytteistä.

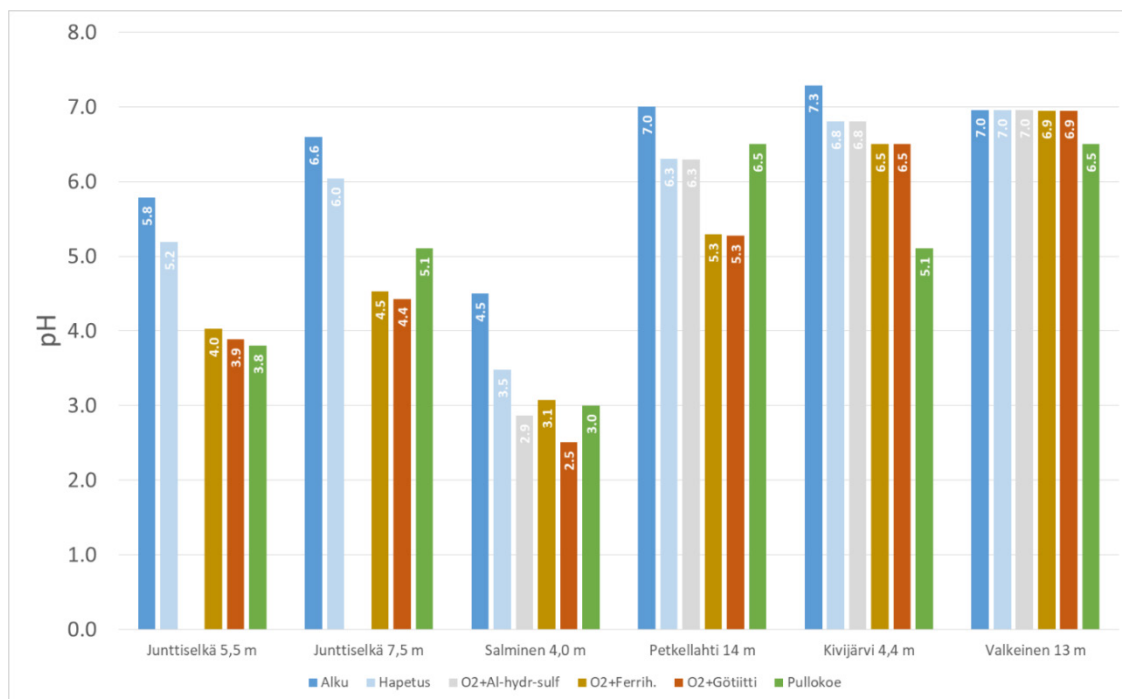
8.4 Hapetuskokeiden tarkastelu termodynaamisella mallinnuksella

Hapetuskokeita pyrittiin toistamaan termodynaamisella mallinnuksella. Mallinnukset tehtiin PHREEQCi – ohjelmistolla (Parkhurst & Appelo 1999, Charlton ym. 1997) käyttäen tutkimusjärvien alusveden koostumustietoja keväältä 2006. Tarkastellut vesinäytteet olivat Junttiselkä 5,5 m ja 7,5 m (läheltä pohjaa), Salminen 4,0 m, Petkellahti 14 m, Kivijärvi 4,4 m ja Valkeinen 13 m.

Mallinnuksessa tarkasteltiin pH:n muutosta, kun näytteen annettiin tasapainottua ilmakehän hapen kanssa. Tämän lisäksi mallinnettiin yksi kerrallaan tilannetta, jossa näytteestä saostuisi alumiinihydrokisisulfaatti-faasi (basalumiiniitti), ferrihydriitti tai götiitti. Mallinnettua pH:ta verrattiin pullokokeiden tuloksiin.

Mallinnustulokset on esitetty kuvassa 44. Niistä käy ilmi, että pullokokeiden ja mallinnukset tulokset vastaavat pääosin hyvin toisiaan. Myös mallinnuksen perusteella pH laskee näytteissä sekä pelkän hapettumisen että saostumisen myötä. Junttiselän näytteissä alumiinifaasi ei mallinnuksen mukaan saostu, vaikka pulloko-keissa alumiinin määrä väheni kyseisissä näytteissä. Pullokokeissa on saattanut saostua jokin toinen alumiini-faasi tai alumiinia on poistunut muiden saostumisreaktioiden yhteydessä.

Merkittävimmät erot mallinnusten ja pullokokeiden välillä olivat Petkellahden ja Kivijärven näytteissä. Petkellahden 14 m näyte ei juurikaan happamoitunut pullokokeessa (0,5 pH yksikköä), kun taas mallinnus ennusti lähes kahden pH yksikön muutosta. Kivijärvellä puolestaan näyte happamoitui yli kaksi pH yksikköä, vaikka mallinnus ennusti vain 0,5 pH yksikön happamoitumista. Erojen syy ei ole ilmeinen, mutta saattaa liittyä suodattamattomien näytteiden käyttöön pullokokeissa. Pullokokeissa Petkellahden liukoisen raudan ja alumiinin suhteelliset pitoisuusmuutokset olivat varsin pieniä (n. 20 %), kun taas Kivijärven näytteessä havaittiin suuria muutoksia (n. 80 %).



Kuva 44. Hapetuskokeiden simulointi mallintamalla: alkutilanne, pelkkä hapetus, hapetus + basalumiiniitin saostuminen, hapetus + ferrihydriitti, hapetus + götiitti ja hapetuskokeen tulos.

8.4.1 Alusveden ja päällysveden sekoittaminen

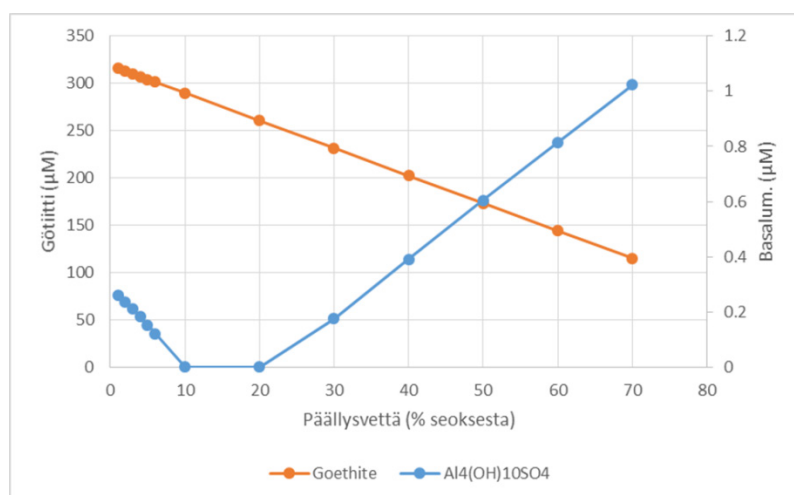
Kaivoskerrostuneen järven kunnostamista sekoittamalla simuloitiin PHREEQC-mallinnuksella (Minteq.v4 tietokanta) sekoittamalla vähitellen päällysvettä (miksoliimnion) alusveteen (monimoliimnion) suhteissa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, ja 70 %. Seuraavissa kappaleissa esitetään tulokset Petkellahden (Kaavi, Luikonlahden kaivos), Kivijärven (Sotkamo, Talvivaaran kaivos) ja Junttiselän (Pyhäjärvi, Pyhäsalmen kaivos) mallinnuksista. Taulukossa 19 on esitetty sekoitettavien vesien oleellisia ominaisuuksia. Mallinnukset perustuivat kuitenkin huomattavasti täydellisempään vesikemialliseen aineistoon.

Taulukko 19. Sekoittumismallinnuksen lähtötietoja.

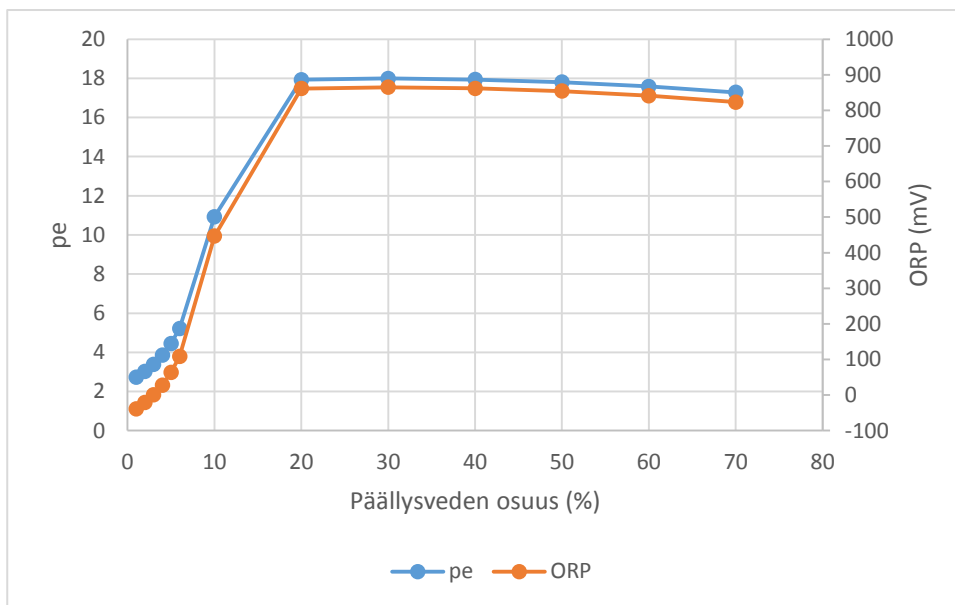
	Alkaliniteetti μM/kgw	pH	Eh mV	Fe μM/kgw	Al μM/kgw	Mn μM/kgw	NO32- μM/kgw	SO4-2 μM/kgw
Petkellahti								
Päällysvesi	100	6,3	475	27,8	7,1	4,8	78,5	687
Alusvesi	678	7,0	166	319	4,8	80,9	61,4	2499
Junttiselkä								
Päällysvesi	100	6,1	456	5,19	0,9	2,02	57,1	447
Alusvesi	340	5,8	195	247	5	16,1	7,1	4062
Kivijärvi								
Päällysvesi	2200	6,1	495	8,6	6,3	13,1	7,15	9485
Alusvesi	25220	7,3	29	4247	12,9	919	7,2	58840

8.4.1.1 Petkellahti

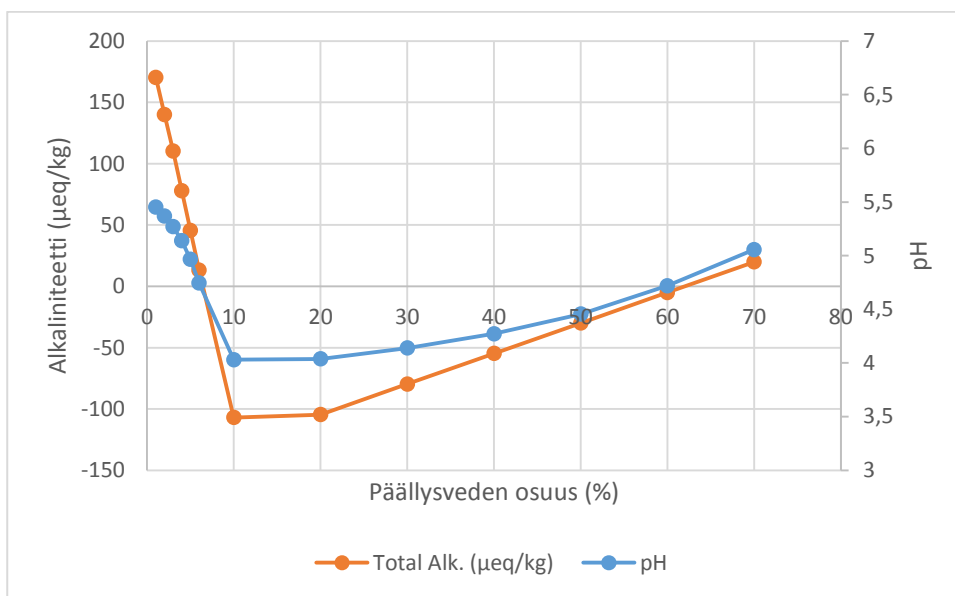
Petkellahden sekoitusmallinnuksessa saostumia alkoi syntyä jo pienillä sekoitussuhteilla (kuvat 45–47). Basalumiiniitti alkoi saostua uudelleen enemmän 20 %:n suhteesta alkaen. Rauta kului saostumisreaktioissa hyvin vähiin, mutta alumiinia jäi runsaasti liuokseenkin. Hapetusaste nousi 30 % sekoitussuhteeseen mennessä ja pH (5,38) laski alimmilleen 20 %:n sekoitussuhteella. Pullokokeessa näin alhaista pH:ta ei havaittu.



Kuva 45. Götiitin ja basalumiiniitin määrä eri alus/päällysveden sekoitussuhteilla Petkellahdella.



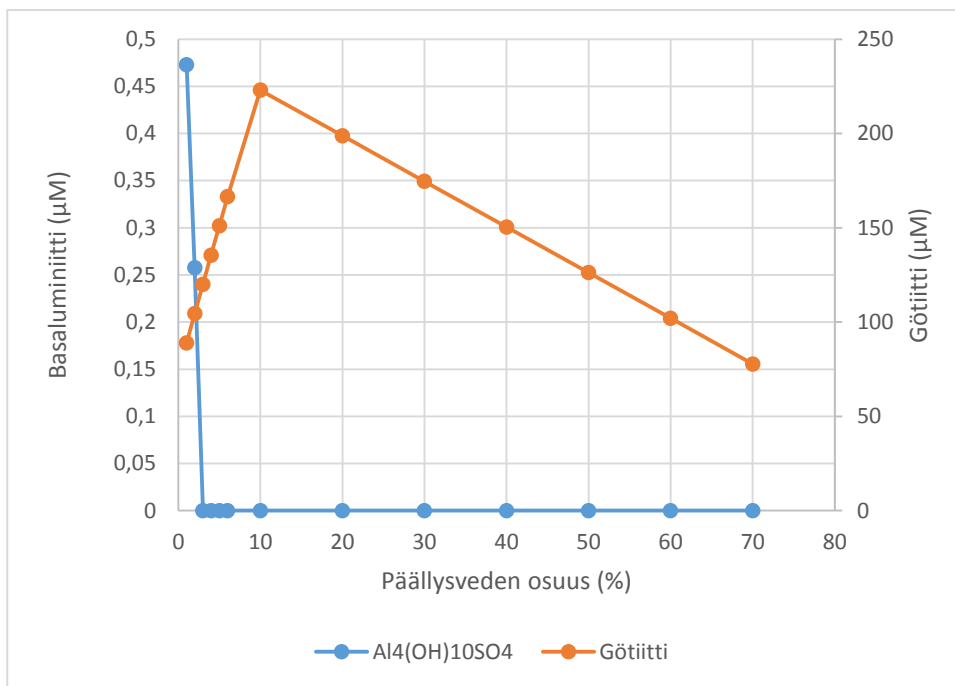
Kuva 46. Hapetustilanteen kehittyminen Petkellahdella.



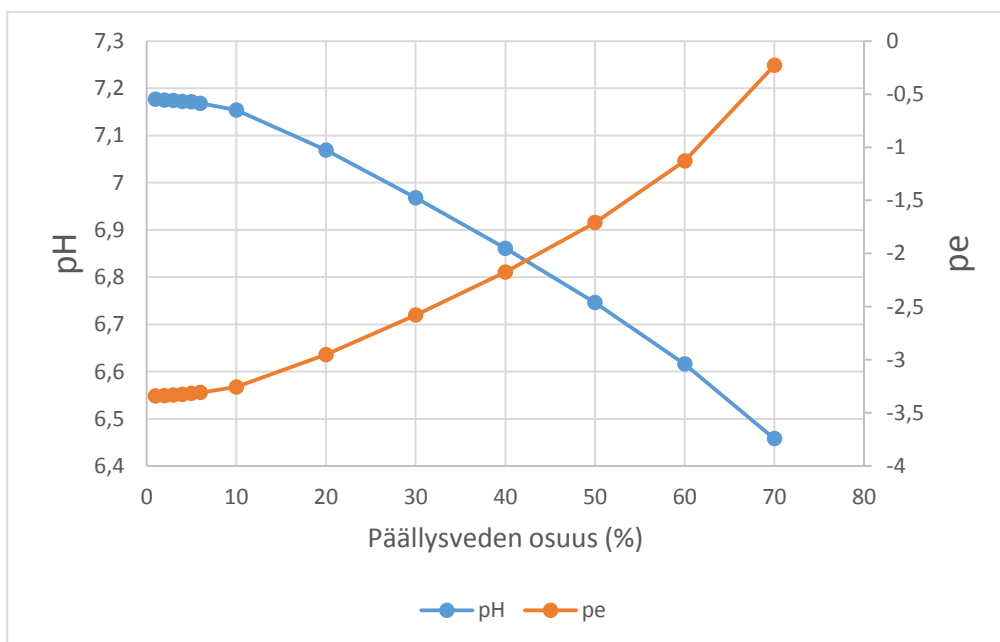
Kuva 47. pH:n ja alkaliniteetin kehitys Petkellahden vesiä sekoitettaessa. pH alkoi kohota uudestaan päällysveden osuuden kasvaessa.

8.4.1.2 Kivijärvi

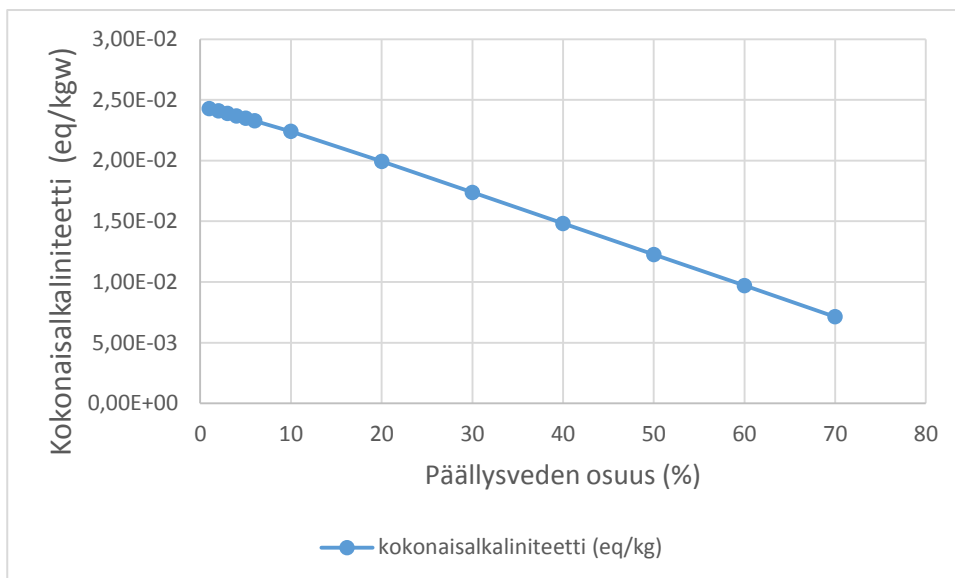
Kivijärven sekoitusmallinnuksessa götiitti ja basaluminiitti käyttäytyivät keskenään jossakin määrin päinvastoin kuin Petkellahdella (kuvat 48–50). Hapetustilanne parani koko sekoituksen ajan ja pH laski alle 6,5:n. Alkaliniteetti laski tasaisesti, mutta sitä oli vielä jäljellä 70 % päällysveden sekoitussuhteellakin.



Kuva 48. Basaluminiitin ja götiitin pitoisuus Kivijärvellä päällysveden osuuden kasvaessa.



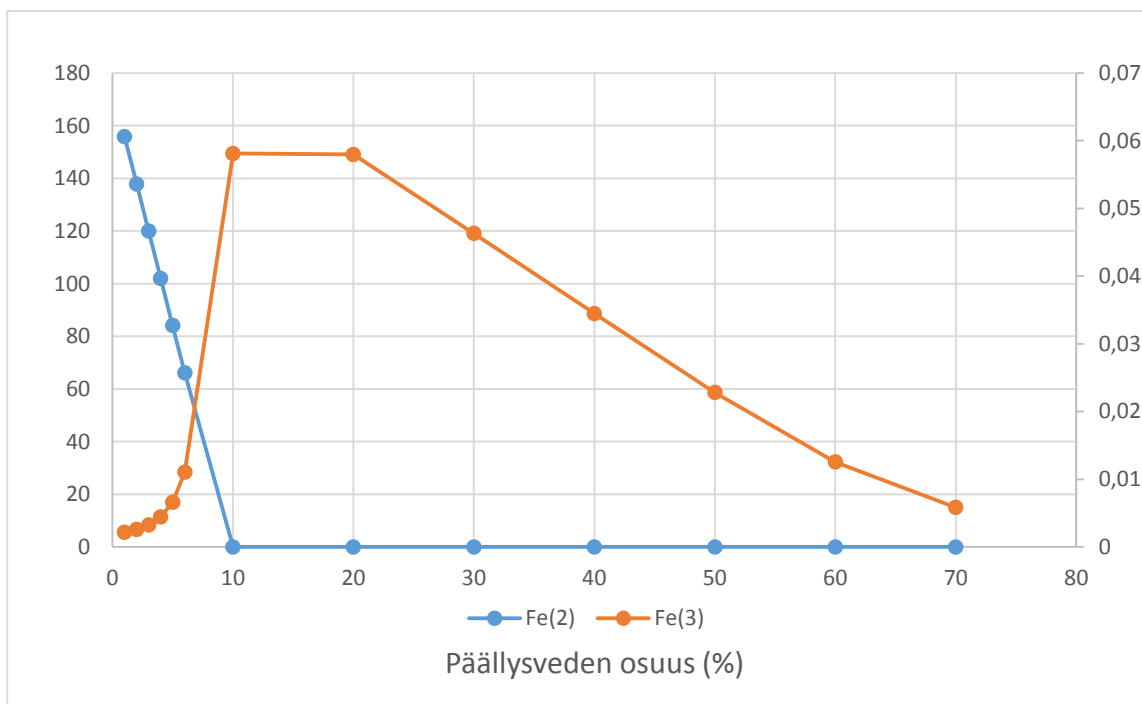
Kuva 49. pH:n ja hapetustilanteen kehitys päällysveden osuuden lisääntyessä.



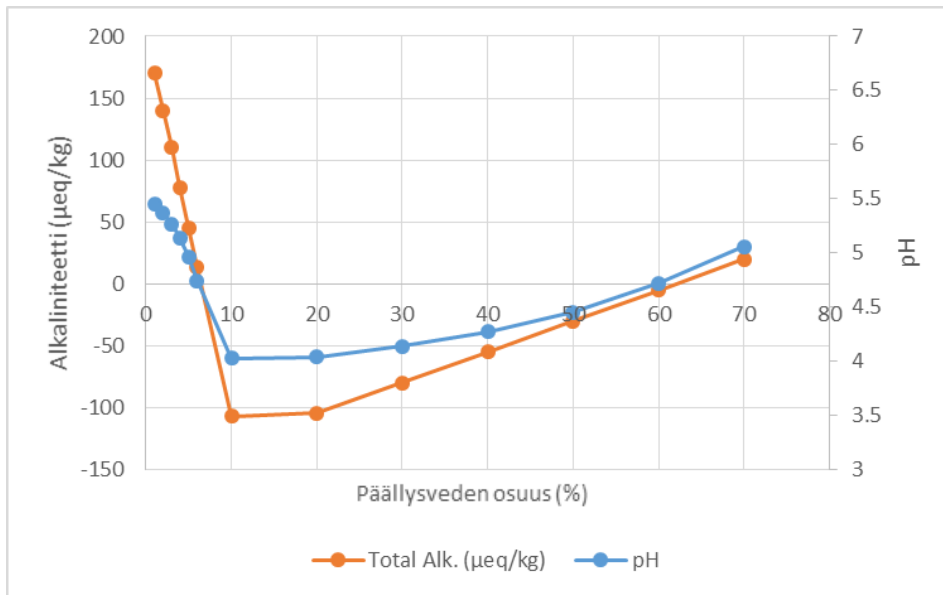
Kuva 50. Alkaliniteetin kehitys päälyysveden osuuden lisääntyessä.

8.4.1.3 Junttiselkä

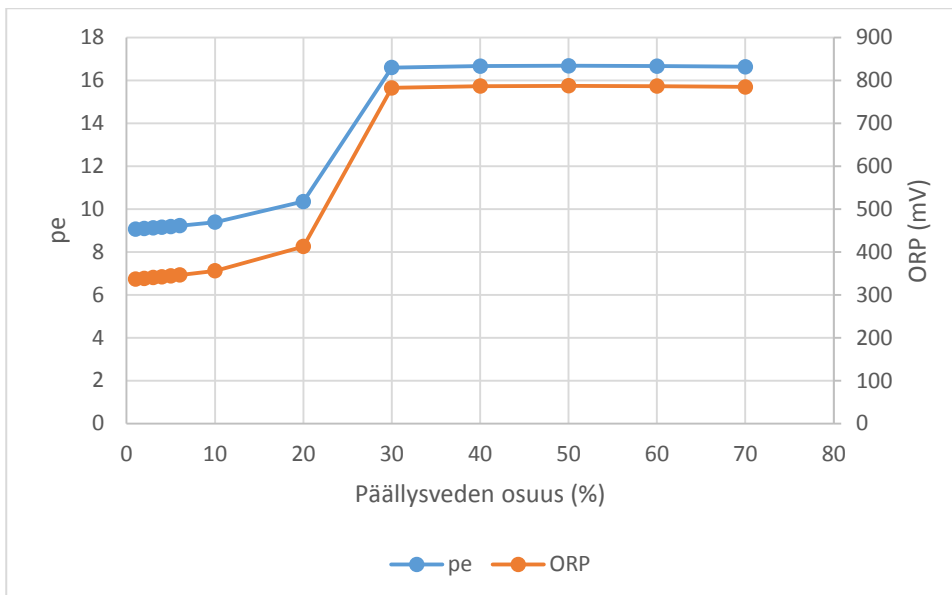
Junttiselän näytteissä rautasaostumia alkaa syntyä vasta sekoitussuhteen kasvaessa (kuvat 51–53). Pieni määrä basaluminiittia saostuu heti, mutta ei suuremmilla sekoitussuhteilla. Rautaa jää hieman enemmän liuokseen kuin Petkellahdella. Päälyysvedessä on enemmän typpeä kuin alusvedessä, mikä näkyy sekoitussuhteen kasvaessa. Hapetustila nousee hyvin korkeaksi 20 % sekoitussuhteeseen mennessä, mutta pH laskee neljään jo 10 % sekoitussuhteella ja alkaliniteetti loppuu kokonaan.



Kuva 51. Liuenneen raudan pitoisuus Junttiselällä päälyysveden osuuden lisääntyessä.



Kuva 52. Alkaliniteetin ja pH:n kehitys Junttisellä päällysveden osuuden lisääntyessä.



Kuva 53. Hapetustilanteen kehitys Junttisellä päällysveden osuuden lisääntyessä.

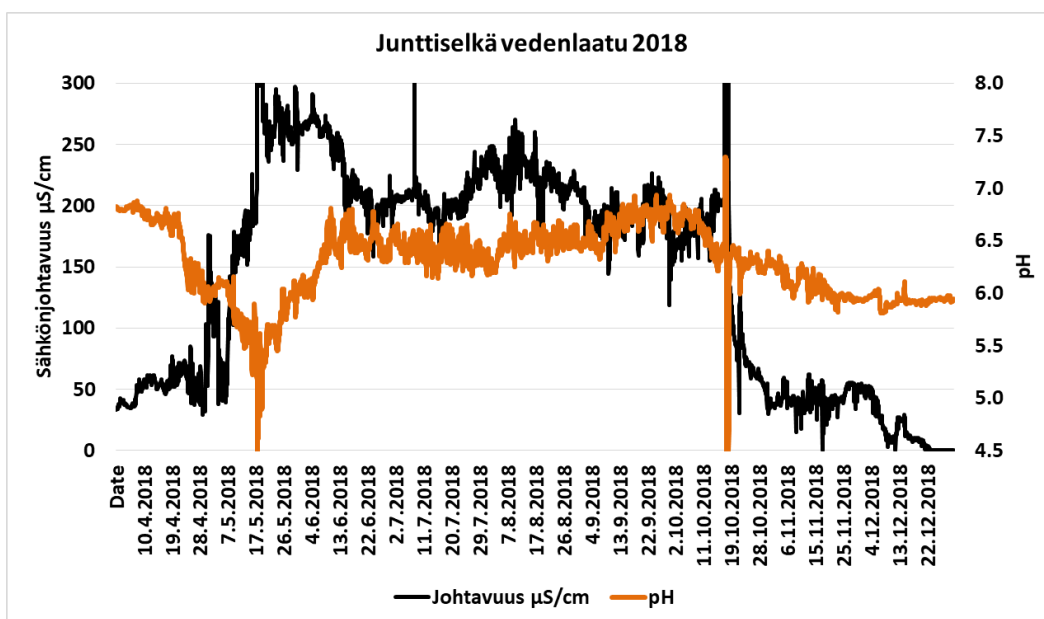
Sekoitustuloksista nähdään, että Kivijärveä lukuun ottamatta selkeimmät muutokset tapahtuvat jo siinä vaiheessa, kun 10–30 % päällysvettä on sekoittunut alusveteen. Kivijärvellä korkea alkaliniteetti puskuroi pH:n muutoksia sekoitussuhteen kasvaessakin, vaikka saostuvaa rautaa on runsaasti. Myös Junttisellä jatkuvatoimisen mittauksen tuloksista (alempana) nähdään, että keväinen happamoitumisvaihe on hyvin nopea ja lyhytkestoinen.

8.5 Junttisellä kevätkierto 2018

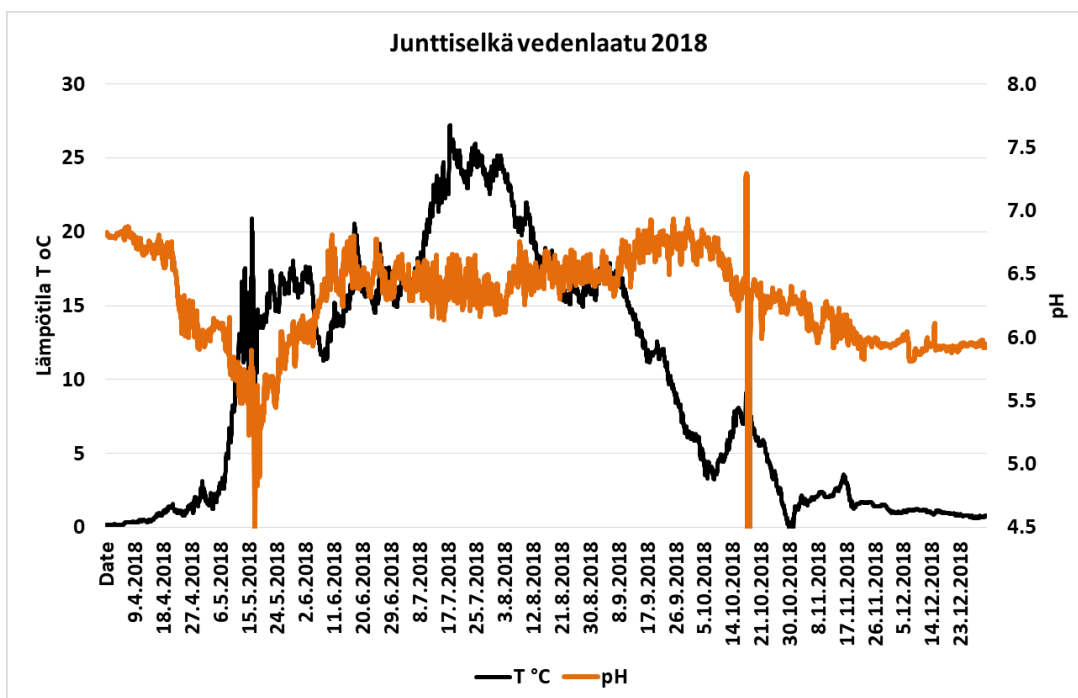
Pyhäjärven pohjoinen allas, Junttisellä, on tunnettu kaivoskuormitteinen järvi, joka happamoituu keväisin. Junttisellä kevätkiertoa seurattiin vuonna 2018 Pyhäsalmen kaivoksen asentamalla jatkuvatoimisella mittauslaitteistolla sekä tekemällä vedenlaatumittauksia CastAway- ja YSI-sondeilla neljä kertaa koko vesirungosta, koko järven alueelta. Lisäksi otettiin vesinäytteitä ja tehtiin vedenlaatumittauksia huhtikuussa jäältä

sekä toukokuussa sulana aikana ennen ja jälkeen täyskierron. Tulosten tarkastelussa käytettiin myös keväthalvella 2016 Junttisyvän alueella kerättyjä aineistoja.

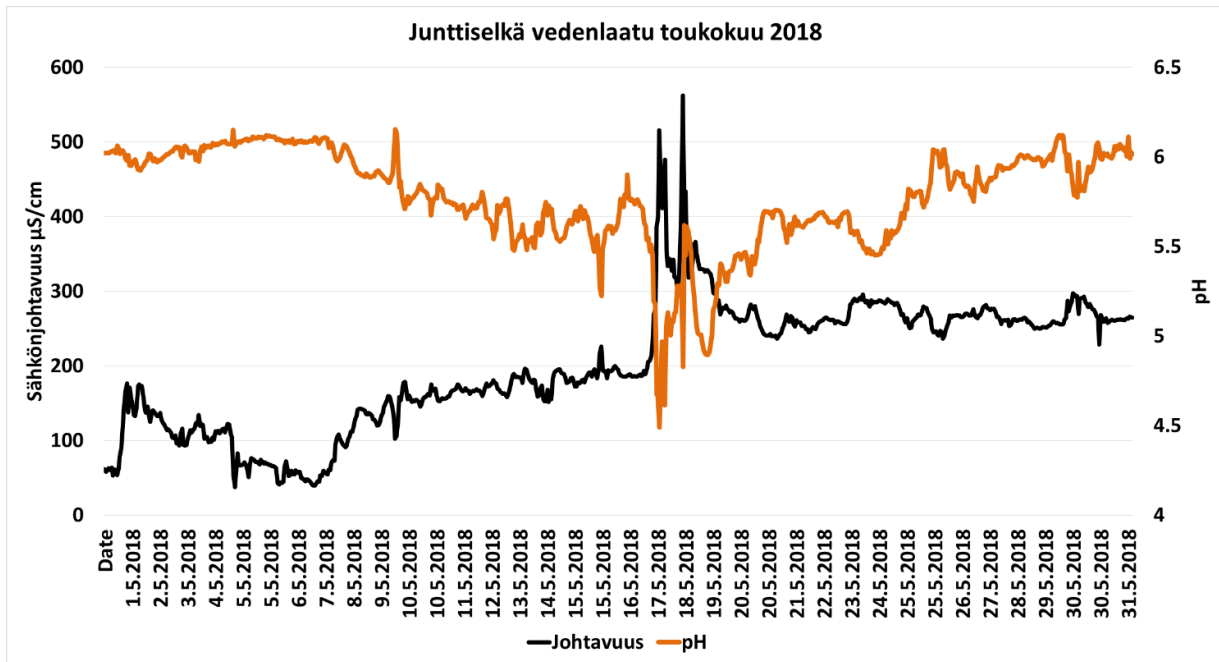
Jatkuvalla seurannalla voitiin seurata vedenlaadun (70–90 cm) vaihteluita huhtikuusta joulukuun 2018 loppuun saakka (Kuvat 54 ja 55). Pääpiirteissään sähkönjohtavuus oli jääpeitteen aikana (huhtikuu, loppuvuosi) alle 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kun taas sulan aikana sähkönjohtavuus oli kauttaaltaan yli 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. pH oli enimmäkseen välillä 6–7 mutta jäidenlähdon jälkeen ja kevätkierron yhteydessä toukokuun alussa tapahtui voimakasta happamoitumista.



Kuva 54. Veden sähkönjohtavuus ja pH Junttiselän pohjoisosassa 70–90 cm syvyydellä huhtikuu - joulukuun 2018 välisenä aikana (Kuva 59).

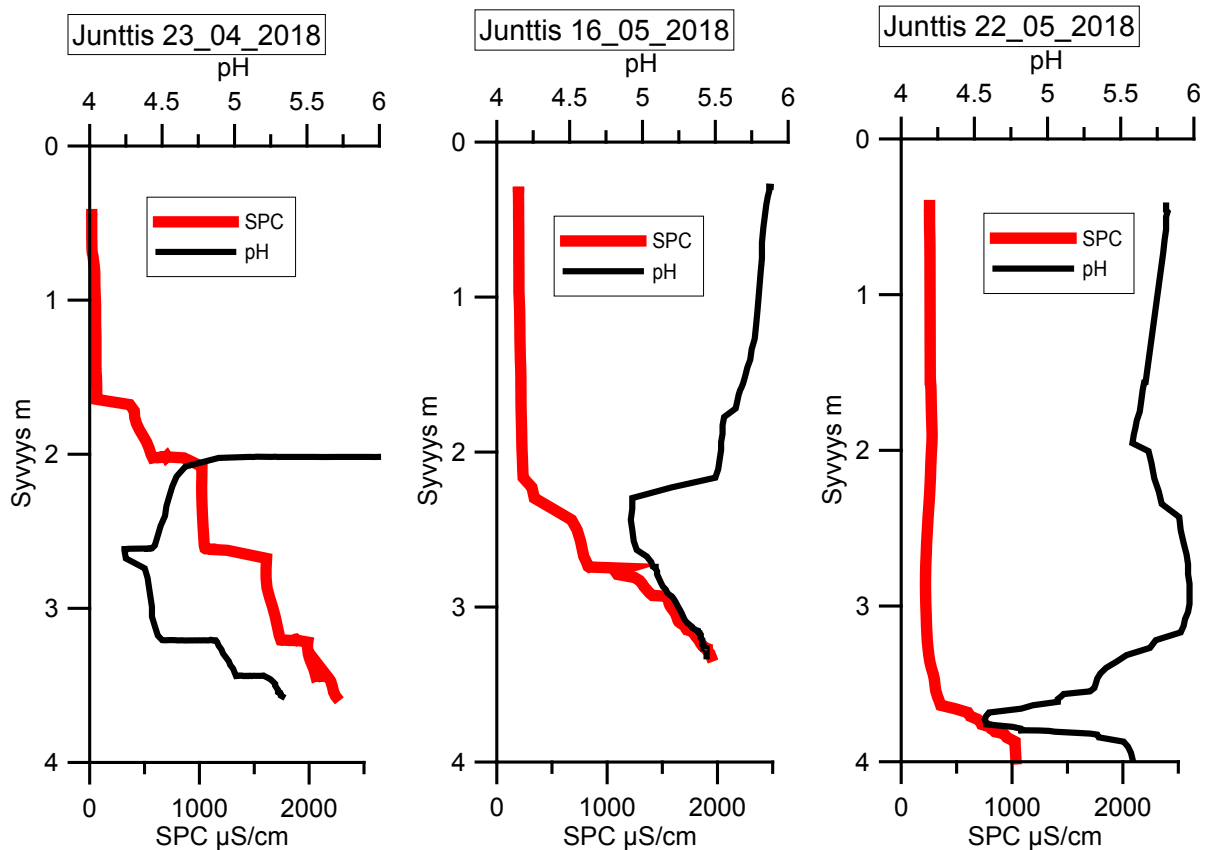


Kuva 55. Veden pH ja lämpötila Junttiselän pohjoisosassa huhtikuu - joulukuun 2018 välisenä aikana.

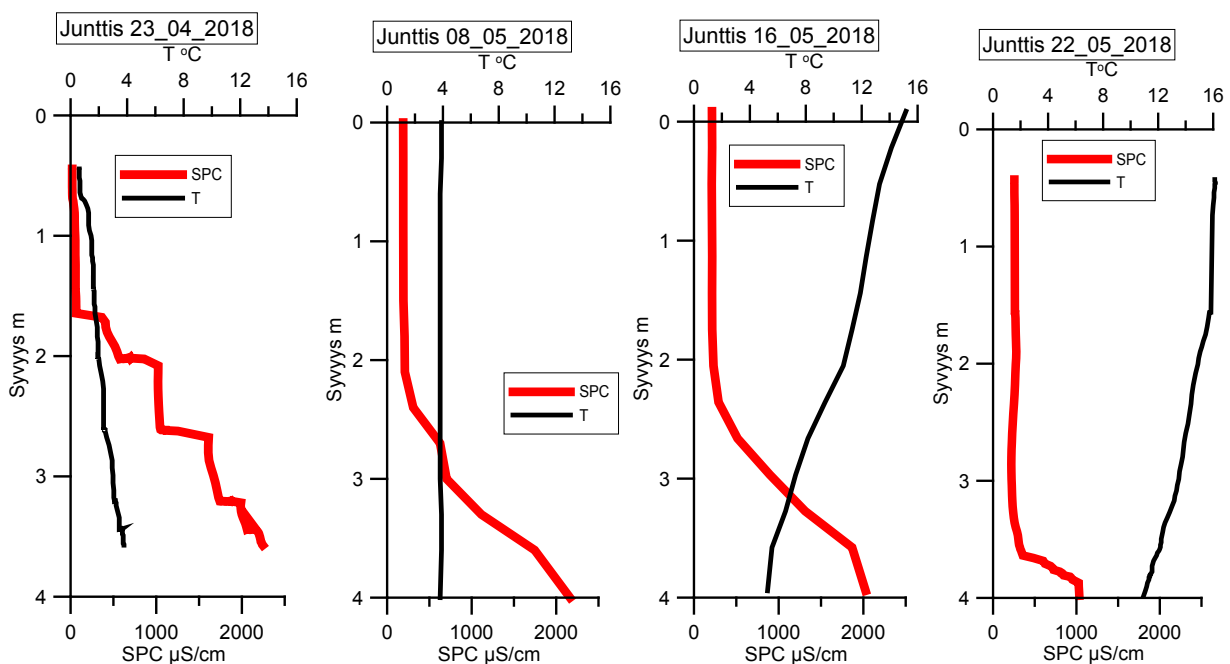


Kuva 56. Veden sähkönjohtavuus ja pH Junttiselän pohjoisosassa toukokuun 2018 aikana. pH on alhaisimmillaan kun lähes koko vesimassa on sekoittunut 17–19. 05.2018 välisenä aikana. Sähkönjohtavuus kuvastaa ylemmän kontaminoitumattoman ja alemman, kaivoskuormitteisen veden sekoittumissuhdetta.

Lähempi tarkastelu huhti-toukokuun ajanjaksolta osoittaa, että loppupalvesta vesi on voimakkaasti kerroksellinen ja pohjanläheinen vesikerros hapeton ja tilanne muuttuu voimakkaasti jäiden sulamisen kevätkierron aikana. Vedenlaatu kevättalvella jääpeitteen aikana 2016 ja 2018 on samantyyppinen, sillä molemmissa tapauksissa alusvesi oli hapetonta ja veden kemiallinen koostumus samantyyppinen (Taulukot 20 ja 21). Kuitenkin suurempien sähkönjohtavuusarvojen, kalsium- ja sulfaattipitoisuuksien perusteella voimakkain kuormitus keskittyy Junttiselän eteläpuoleiseen syvänteeseen. Vuonna 2016 otetun näytesarjan mukaan useiden alkuaineiden pitoisuudet kohoavat kohti järven pohjaa, mutta poikkeuksen tästä tekee alumiini (Al), jonka pitoisuudet ovat suurimmillaan pH-minimin alapuolella. Ilmeisesti kysymys on Al:n saostumisesta kemokliinin kohdalla ja Al sisältävien partikkeleiden laskeutumisesta alaspäin.



Kuva 57. Junttiselän pH ja sähkönjohtavuus (SPC) pisteellä JS_2018 huhti-toukokuussa 2018 (kuva 59). Mittausten mukaan alusvesi oli happamoitunut jo keväällä (23.04.2018) ennen jäidenlähtöä ja kevätkiertoa. Vaikka lähes koko vesikerros on sekoittunut ja happamoitunut 17–19.05.2018 välisenä aikana, on pohjan läheisyydessä edelleen ohut kerros happamoitunutta vettä. Vedenkorkeuden vaihtelujen vuoksi mittaussarjojen syvyys on normeerattu Junttiselän keskivedenpintaan.



Kuva 58. Junttiselän sähkönjohtavuus (SPC) ja lämpötila (T) pisteellä JS_2018 huhti-toukokuussa 2018 (Kuva 59).

Taulukko 20. Junttiselän vedenlaatu maaliskuussa 2016 järven pohjoisosasta Junttisyvän kohdalta. Valikoituja alkuainepitoisuuksia, sähkönjohtavuus (SPC) ja pH eri syvyyksiltä. Huomaa, että useimpien alkuaineiden pitoisuudet kasvasivat kohti pohjaa, mutta suurimmat Al-pitoisuudet ovat välittömästi pH-minimin alapuolella 3,75 m syvyydellä. Pitoisuudet liukoisesta fraktiosta.

Syvyys m	Al µg/l	Ca mg/l	Co µg/l	Fe mg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	S mg/l	Zn µg/l	TOC mg/l	DOC mg/l	SPC µS/cm	pH
2.20	55	19	0.3	0.3	52	0.5	14	6	11	11	418	6.1
2.85	77	32	0.5	0.5	116	0.6	26	17	8	4	1081	4.2
3.75	151	86	2.3	6.1	599	1.4	63	55	12	13	1150	4.7
5.50	136	88	2.9	13.8	887	1.5	66	37	17	13	1189	5.9
7.50	111	84	2.8	24.9	1180	1.0	60	5	17	26	1221	6.6

Taulukko 21. Valikoituja alkuainepitoisuuksia Junttiselän vedestä keväällä ennen ja jälkeen jäidenlähdon (08.05.2018). Al, Fe, SO₄, Mn ja Ca-pitoisuudet totaalmäärityksistä. Al_L, Fe_L ja DOC ovat liukoisia pitoisuuksia.

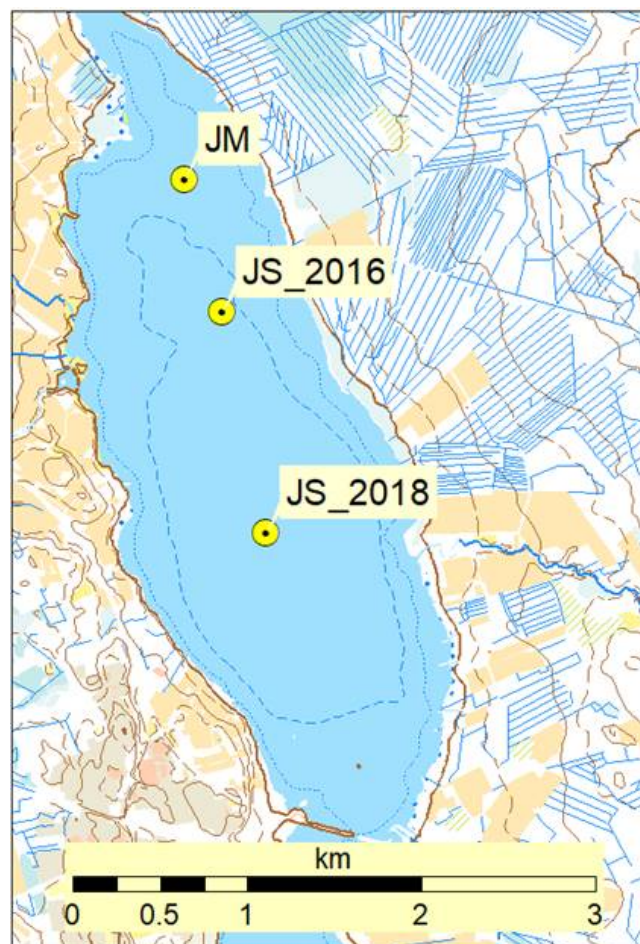
PVM.	Syvyys m	Al µg/l	Al_L µg/l	Fe mg/l	Fe_L mg/l	SO ₄ mg/l	Mn µg/l	Ca mg/l	DOC mg/l	Alk mmo/l
23.4.2018	1.0	69	48	0.28	0.15	12	33	5	10	0.50
23.4.2018	3.9	110	127	7.95	7.43	1300	330	246	11	0.00
16.5.2018	2.0	413	180	1.71	1.06	74	190	28	13	0.11
22.5.2018	2.0	359	191	1.75	1.02	100	235	37	11	0.08

Vuonna 2018 kevättalvella talvikerroksellisuuteen liittyvä kemokliini oli n. 2 m syvyydessä, josta sähkönjohtavuus kohosi kohti järven pohjaa. Kaivoskuormitus näkyi mm. korkeina kalsium- ja sulfaattipitoisuuksina. Alempi vesikerros oli hapetonta ja hapanta jo kevättalvella ja se näkyi myös alhaisena puskurikapasiteettina (Taulukko 20). Aiempien sedimenttiselvitysten mukaan osa alusveden kuormituksesta diffundoituu sedimentin sisään (Mäkinen & Lerssi 2007).

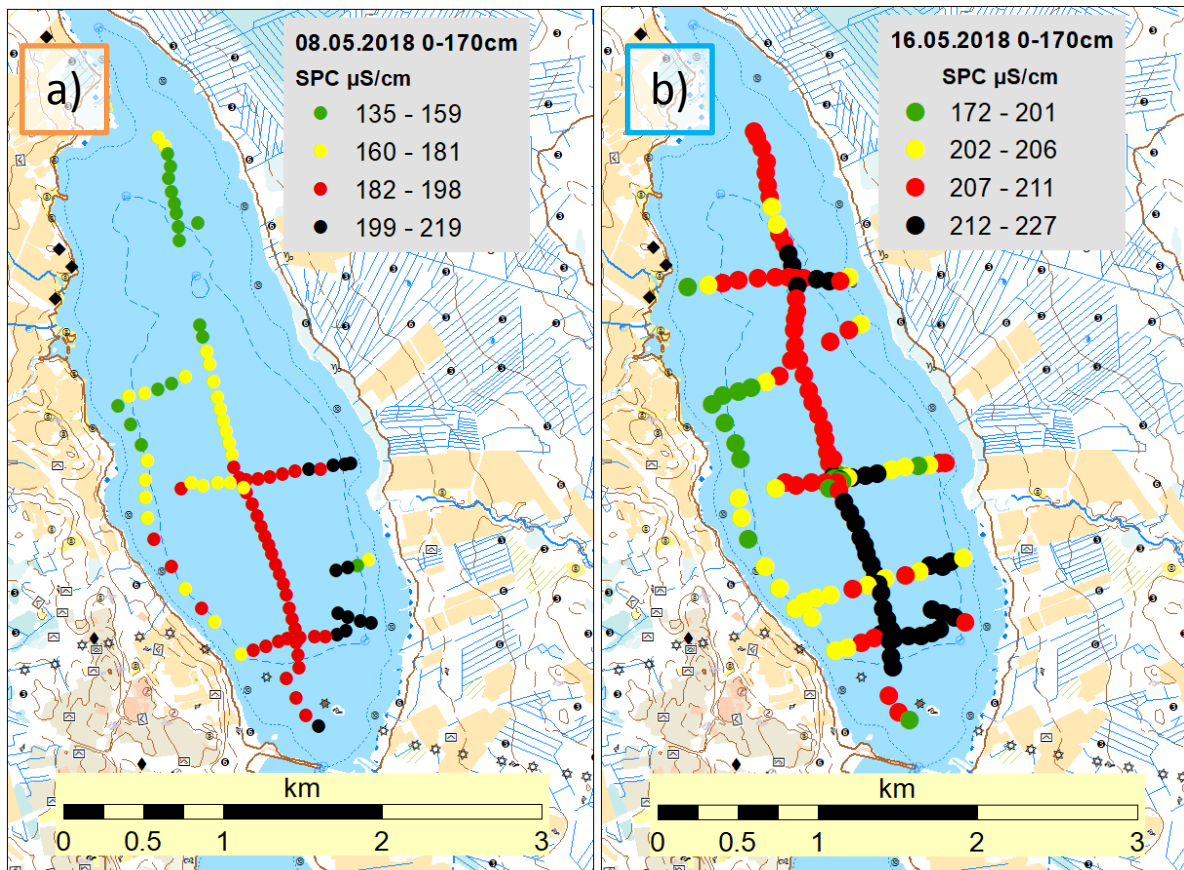
Jäät lähtivät Junttiselällä 8.5.2018, ja kevätkierto käynnistyi vaihteittain. Tapahtuma on kuvattuna jatkuvamittauksissa toukokuun 2018 aikasarjalla (Kuva 56), neljässä vaiheessa tehtyinä profiilikuvina (Kuvat 57 ja 58) sekä koko järven kattavina profiilimittauksina (Kuvat 59–61). Jatkuvatoimisen mittauksen mukaan ennen jäidenlähtöä (1–7.5.2018) sähkönjohtavuus ensin kohosi ja sitten aleni järven pohjoisosassa, mikä liittyy luoteistuuliin, jotka siirsivät jäät kohti Junttiselän eteläosaa. Profiilimittausten mukaan osa suolaisesta alusvedestä oli sekoittunut pintaveden kanssa jo jäidenlähtöpäivänä. Kemokliini oli tällöin alentunut n. 0,5 m. Samalla pintaveden (0–170 cm) sähkönjohtavuus nousi ja luoteistuuli kuljetti sekoittuneen (ylempi vesikerros + kuormittunut alempi vesikerros) aineksen Junttiselän kaakkoisosaan. Jäidenlähtöpäivänä sekoittuneen pintaveden sähkönjohtavuus järven alueella oli n. 180 µS/cm. Tilanne pysyi melko vakioisena vielä 16.5.2018 saakka, jolloin Junttiselän eteläsyvänteessä alusvesi oli vielä kerroksellista, joskin kemokliini oli hieman loiventunut ja pintavesi alkoi lämmetä. Silti ylemmän ja alemman vesikerroksen sekoittumista oli viikon aikana hieman tapahtunut, jolloin pintaveden sähkönjohtavuus nousi n. 200 µS/cm:iin. Tähän asti vesikerrosten sekoittuminen oli tapahtunut vähitellen, mutta jatkuvamittauksen mukaan lopullinen sekoittuminen ja kevätkierto tapahtui 17–19.5.2018 aikana. Jatkuva- ja profiilimittausten (22.5.2018) mukaan sähkönjohtavuus nousi kevätkierron jälkeen koko järven alueella n. tasolle 265 µS/cm. Kierto ei kuitenkaan edennyt täysin pohjalle, koska 22.5.2018 mittauksissa alempi vesikerros oli vielä n. 30 cm matkalta suolaista. Kuitenkin suolaisuus pohjanläheisessä vesikerroksessa oli jo vähentynyt, koska sähkönjohtavuus muuttui

2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$:stä 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$:iin kahden viimeisen mittaustapahtuman välillä. Alimman ohuen vesikerroksen määrä oli kuitenkin niin pieni, että sekoittuessaan toukokuun loppupuolella se ei enää vaikuttanut veden ominaisuuksiin, vaan tilanne alkoi normalisoitua siirryttäessä toukokuun lopulle. Myöhemmin sulana aikana vesi vaihtui Junttisellä ja sähkönjohtavuus laski alemmalle tasolle.

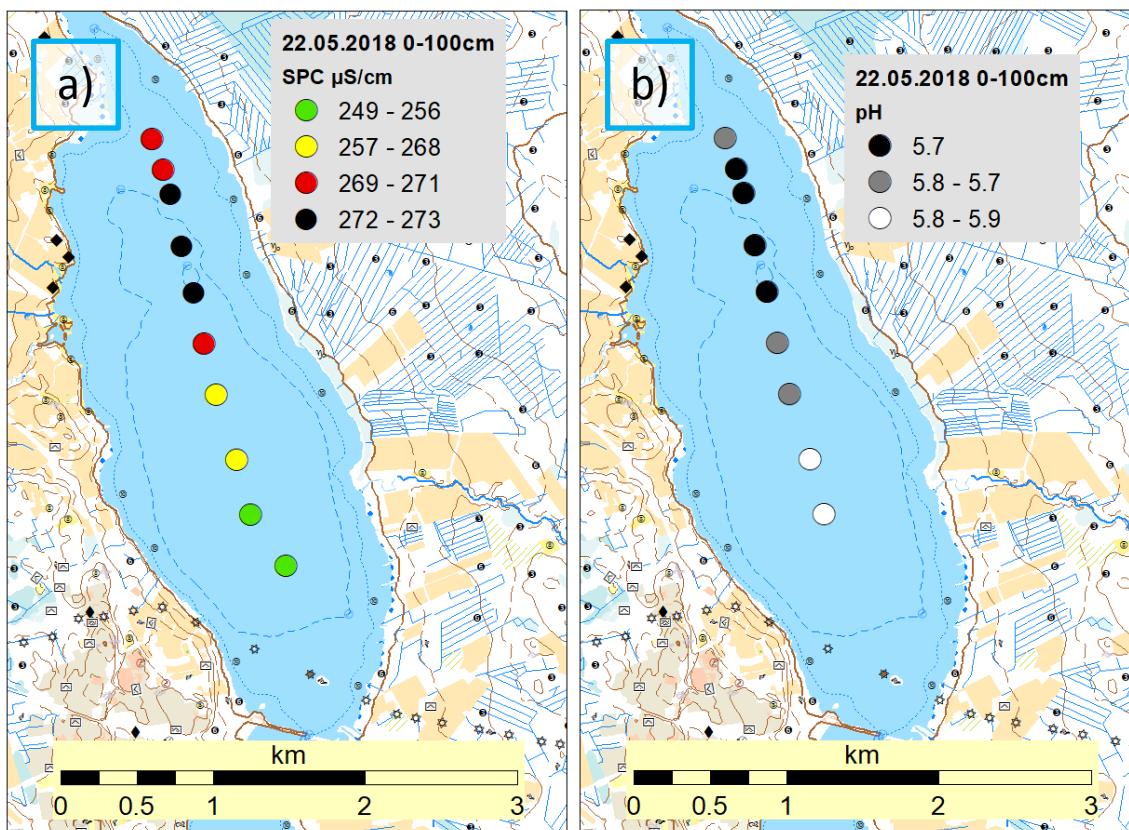
Vesikemian mukaan alusvesi oli voimakkaasti kuormittunut huhtikuussa 2018 ja merkillepantavaa oli suuri määrä lähes täysin liukoista alumiinia (Al) ja rautaa (Fe). Lisäksi alusveden puskurikapasiteetti oli kevättalvella hyvin vähäinen. Jäidenlähdön jälkeen tilanne muuttui, sillä ylempi vesikerros sekoittui, jolloin pitoisuudet keskiarvoistuivat pinta- ja alusveden suhteen 16.5.2018. Kierron ja sekoittumisen edistyessä kaivoskuormitukseen liittyvien alkuaineiden pitoisuudet (Ca ja SO_4) kasvoivat ylemmässä vesikerroksessa edelleen 22.5.2018. Erikoista on suuri alumiinin määrä jäidenlähdön jälkeen sekoittuneessa vesikerroksessa, ja tämä voi selittyä vain kemokliinin alapuolelle talven aikaan kertyneellä alumiinilla tai sitä on kulkeutunut sulavesien mukana suuria määriä Junttiseltä. Junttisellä tapahtuneeseen liittyy siten voimakkaimmin alumiinin, raudan ja ilmeisesti myös rikin olomuodossa tapahtuneet muutokset, tähän liittyviä reaktioita on käsitellyt Räisänen ym. (2007). DOC-pitoisuus kohosi 16.5.2018 tasolle 13 mg/l mutta palautuivat 11 mg/l:iin 22.5.2018 (Taulukko 21). Mahdollisesti muutos liittyy happamoitumiseen ja siihen liittyvään orgaanisen aineksen hävikkiin.



Kuva 59. Junttiseltä vesinäytteenottopisteet 2016 ja 2018. JM = jatkuvatoiminen mittaustapahtuma 2018. Vedenlaatumittaukset YSI-sondilla on tehty molemmista JS-pisteistä ja tulokset on esitetty kuvissa 57 ja 58.



Kuva 60a Junttiselän veden keskimääräinen sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$) syvyysvälillä 0–170 cm 8.5.2018. Mittaukset on suoritettu jäidenlähtöpäivänä. Kohtalainen luoteistuuli työnsi sekoittunutta pintavettä kohti kaakkoa, jolloin suurimpia mittausarvoja esiintyi järven kaakkoisosassa. Mittaukset on tehty Cast Away-laitteella. Kaikkien havaintojen keskiarvo on 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kuva 60b. Junttiselän veden keskimääräinen sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$) syvyysvälillä 0–170 cm 16.5.2018. Mittaukset on tehty Cast Away-laitteella. Kaikkien havaintojen keskiarvo on 207 $\mu\text{S}/\text{cm}$, joten sähkönjohtavuus on koko järven alueella hieman kohonnut verrattuna 8.5.2018 tehtyihin mittauksiin.



Kuva 61a. Junttiselän veden keskimääräinen sähkönjohtavuus ($\mu\text{S/cm}$) syvyysvälillä 0–100 cm 22.5.2018. Sähkönjohtavuusarvojen skaala on kapeampi kuin aiemmissa mittauksissa havaittu, joten pintavesi on aiempaa sekoittuneempaa. Kuitenkin etelästä pohjoiseen etenevä virtaus ja/tai tuulten aiheuttamat virtaukset ovat siirtäneet kuormittunutta vettä kohti altaan pohjoisosaa. Kaikkien havaintojen keskiarvo on $266 \mu\text{S/cm}$, joten sähkönjohtavuus on koko järven alueella edelleen kohonnut verrattuna 8.5.2018 ja 16.5.2018 mittauksiin (vrt. Kuvat 57 ja 58). Mittaukset YSI-sondilla. Kuva 61b. Junttiselän veden keskimääräinen pH syvyysvälillä 0–100 cm 22.5.2018. Happamoitumispiikin jälkeen veden pH on vieläkin lievästi hapan. pH-arvojen vaihtelu on hyvin vähäistä, vaikkakin alhaisimpia arvoja esiintyy järven pohjoisosassa, missä on myös suurimpia sähkönjohtavuusarvoja. Mittaukset YSI-sondilla.

8.6 Johtopäätökset

Sekä hapetuskokeiden, geokemiallisten mallinnuksien että kenttähavaintojen perusteella osa kaivosvesiä vastaanottaneista kohdejärvistä happamoitui hapetettaessa. Tämä tapahtui sekä veden tasapainottuessa ilmakehän hapen kanssa että kerrostuneen järven vesikerroksia sekoitettaessa. Vanhojen kaivosalueiden lähistöllä sijaitsevat pitkäaikaisesti kerrostuneet järvet happamoituivat kuitenkin varsin vähän. Erityisesti Kotalahdella sijaitseva Valkeinen ei juuri happamoidu, vaikka se on voimakkaasti pysyvästi kerrostunut.

Tulosten perusteella järvien reagoiminen kerrostuneisuuden purkamiseen on yksilöllistä. Pelkkä liuenneiden aineiden spesiaation muuttuminen ei yleensä laske pH:ta haitallisessa määrin, vaan vaaditaan myös saostumisreaktioita. Alumiinin ja erityisesti raudan yhdisteiden saostuminen voi laskea pH:n haitallisen alas. Alhainen alkaliniteetti sekoitettavissa vesissä ja alhainen pH lähtötilanteessa lisäävät happamoitumisriskiä. Voimakkaasti kuormittunut Kivijärvi Talvivaaran alueella puolestaan pystyi vastustamaan happamoitumista korkean alkaliniteetin vuoksi.

Pullokokeiden perusteella saostumisreaktioissa on viivettä, joka vaihtelee kohteesta toiseen. Ensimmäinen selkeä saostumisvaihe ja happamuuden lisääntyminen tapahtui tyypillisesti kahden vuorokauden jälkeen pullokokeissa. Toisaalta Junttiselän jatkuvatoimisessa mittauksessa havaittiin myös hyvin nopea pH:n lasku.

Happamoitumisen vaaraa tulee selvittää etukäteen ennen kunnostamiseen ryhtymistä. Alusveden ja päällysveden välisessä vyöhykkeessä vallitsevat olot ovat hyvä ensimmäinen indikaattori happamoitumisriskistä. Tarkemmin asiaa voi selvittää hapetus- ja sekoituskokeilla, sekä mallintamalla. On suositeltavaa käyttää useita eri lähestymistapoja, jotta voidaan saada varmuus kunnostuksen turvallisuudesta.

LÄHTEET

- Charlton, S. R., Macklin, C. L., & Parkhurst, D. L. (1997). PHREEQCI—a graphical user interface for the geochemical computer program PHREEQC. Water-Resources Investigations Report, 9, 7-4222.
- Mäkinen, J. & Lerssi, J. 2007. Characteristics and Seasonal Variation of Sediments in Lake Junttiselkä, Pyhäsalmi, Finland. Mine Water Environ 26, 217 – 228.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-resources investigations report, 99(4259), 312.
- Räisänen, M-L., Nykänen, H., Mäkinen, J. & Heikkinen M-L. 2007. Junttiselän veden happamoituminen keväällä ja sitä säätelevät tekijät. Pyhäjärven Junttiselän tila ja kunnostusmahdollisuudet. Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen raportteja 7, 2007, 15 - 18

9 Kerrostuneisuuden purkaminen turvallisesti

Anssi Karppinen, Mirkka Hadzic, Tiina Laamanen, Jarno Turunen, Kirsti Leinonen, Ritva Nilivaara-Koskela

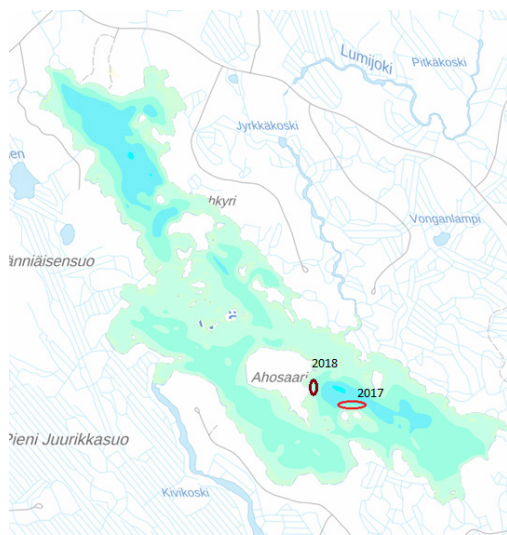
9.1 Johdanto

Sulfidimalmikaivosten vesipäästöt sisältävät käytännössä aina sulfaattia ja erilaisia metalleja, jotka vesistöihin kulkeutuessaan voivat aiheuttaa muutoksia vesistön normaaliin hydrologiaan, sekä kemialliseen ja ekologiseen tilaan. Veden kemiallisen väkevöitymisen ja massan muutosten, eli veden kemiallisen kerrostumisen vuoksi, vesistöissä luontaisesti tapahtuvien kevät- ja syyskiertojen eteneminen voi vaikeutua tai estyä kokonaan. Vaihtoehtoisesti vesipatsaan sekoittuessa hapeton ja kontaminoitunut raskaampi alusvesi reagoi hapellisen ylemmän päällysveden kanssa, jolloin tapahtuu kemiallisia reaktioita jotka voivat aiheuttaa veden happamoitumista. Tässä tutkimuksessa (TP3, OT1) selvitettiin keinotekoisesti mesokosmos -mittakaavassa toteutetun vesikerrosten sekoittamisen vaikutuksia vedenlaatuun kaivosmeromiktisessä Kivijärvessä Talvivaaran kaivoksen alapuolella.

9.2 Mesokosmoskokeet

Talvivaaran alapuolisella Sotkamon Kivijärvellä (kuva 62) järjestettiin kokeiden sarja, joiden tarkoitus oli selvittää Kivijärven kerrostuneisuuden purkamisen mahdollisesti aiheuttamia negatiivisia ympäristövaikutuksia, kuten veden happamoitumista. Testejä tehtiin kolmessa vaiheessa, talvella 2016 jääkannen päältä ja kesäkausina 2017 ja 2018 kelluvien mesokosmosten avulla. Talvella 2016 jääkannen päältä avannon kautta järven pohjasedimenttiin saakka asennettiin 0,75 m³ putki. Putken sisällä ollutta vettä sekoitettiin pumppaamalla ja vedenlaatua seurattiin kenttämittareilla sekä vesinäytteillä. Sekoituksen tulokset jäivät kuitenkin tehottomiksi, joten näiden kokeiden tuloksia ei käsitellä tässä raportissa.

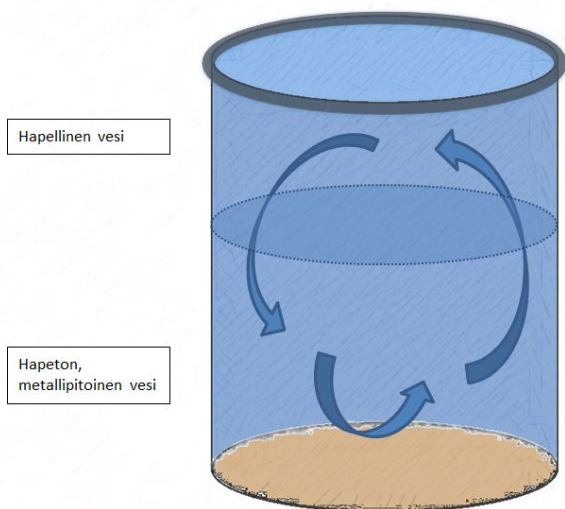
Mesokosmos -kokeet toteutettiin kesällä 2017 ja 2018 Kivijärven eteläisellä syvänteellä, jossa kerrostuneisuus on ollut vahvinta, eikä ole osoittanut purkautumisen merkkejä toisin kuin Kivijärven pohjoisemman syvänteen kerrostuneisuus. Kivijärvellä vesi ei ole tavallisesti happamoitunut syksyisin tai keväisin veden sekoituessa.



Kuva 62. Mesokosmosten sijainti Kivijärvellä vuosina 2017 ja 2018.

Kokeiden tarkoituksena oli testata suuremmassa mittakaavassa voidaanko kerrostuneisuutta purkaa ilman happamoitumisriskiä. Mesokosmos -kokeissa sekoitettiin ylemmän kerroksen hapekasta vettä raskaampaan, hapettomaan ja metallipitoiseen veteen. Sekoituksen tarkoituksena oli saada tapahtumaan ne kemialliset prosessit, jotka tapahtuisivat suuremman mittakaavan kunnostuksessakin, jos kunnostustapana olisi veden hapettaminen. Kemiallisilla prosesseilla tarkoitetaan hapen ja metallien sekä mahdollisesti muodostuneen sulfidin välisiä reaktioita, jotka tapahtuessaan vapauttavat veteen vety-ioneja, eli toisin sanoen laskevat veden pH-arvoa.

Kokeissa käytettiin kahta mesokosmosta, joiden syvyys oli 6 m ja halkaisija 1,6 m. Mesokosmosten alaosaan oli kiinnitetty raskas metalliketju, joka ankkuroi mesokosmoksen pohjasedimenttiin. Kesän 2017 kokeissa Kivijärven syvänteen pohjan epätasaisuus koettiin ongelmalliseksi ja pohjaprofiililtaan tasaisen koepaikan löytäminen osoittautui haastavaksi. Kenttäkokeiden edetessä havaittiin toisessa mesokosmoksessa alapuolinen vuoto johtuen järven pohjan epätasaisuudesta, joten nämä tulokset on jätetty tarkastelun ulkopuolelle. Toisessa mesokosmoksessa suoritettiin tämän raportin kappaleessa 11 kuvattuja geopolymeerikokeita, joten tässä osiossa käsitellään vain toisen mesokosmoksen sisällä tapahtuneita prosesseja. Mesokosmoksen sisällä olevan veden kerrostuneisuus määritettiin ennen sekoituskokeita mittaamalla YSI ProODO Optican Dissolved Oxygen-kenttämittarilla sähköjohtavuus eri syvyyksistä. Mesokosmosten sisällä oleva kerrostoitunut vesipatsas sekoitettiin pumpaamalla raskaamman pohjakerroksen vettä ylempään kerrokseen. Pumpausta jatkettiin noin tunnin ajan kunnes koko vesipatsas oli sekoittunut. Vesipatsaan sekoittumista seurattiin jatkuvatoimisen sähköjohtavuusmittauksen avulla, ja sekoitus lopetettiin kun koko vesipatsas oli sekoittunut ja sähköjohtavuus oli tasaantunut.



Kuva 63. Havainnekuva mesokosmoksen toimintaperiaatteesta. Kuva: Tiina Laamanen.

Syksyllä 2017 sekoituskoe toteutettiin kerran kahdessa eri kohdassa eteläisen syvänteen laidalla, ja koetta seurattiin 1 viikon ja 2,5 viikon ajan sekoituksen jälkeen. Vesinäytteitä otettiin ennen sekoitusta ylemmästä ja alemmasta vesikerroksesta 1 m ja 5 m:n syvyyksiltä sekä sekoituksen jälkeen sekoittuneen vesipatsaan keskeltä 3 m:n syvyydestä. Sekoituksen vaikutuksia tutkittiin jälkikäteen myös mittaamalla sähkönjohtavuus, pH, lämpötila ja DO kenttämittarilla Mesokosmoksessa oli myös jatkuvatoiminen pH ja sähkönjohtavuuden mittausta (YSI 6600 V2 Multiparametes Water Quality Sonde). Seurantakäynnillä mitattiin vesipatsaan sähkönjohtavuusprofiili kenttämittarilla ja otettiin vesinäytteet 1, 3 ja 5 m:n syvyyksistä.

Kesällä 2018 sekoituskokeita jatkettiin Kivijärven eteläisen syvänteen reunamilla pidemmällä koejärjestelyllä. Vesipatsas sekoitettiin kokonaan 5 kertaa noin 2 kk aikana 1–3 viikon välein. Sekoituksen vaikutusta seurattiin mittamalla sähkönjohtavuus kenttämittarilla ennen sekoitusta ja heti sekoituksen jälkeen eri syvyyksistä. Sekoituksen jälkeen otettiin vesinäyte mesokosmoksen keskeltä 3 m:n syvyydestä. Sekoituksen palautumista tutkittiin seurantakäynneillä 1–3 viikon välein, jolloin mitattiin sähkönjohtavuus ja otettiin vesinäytteet. Kivijärven eteläisen syvänteen vedenlaatua tutkittiin ottamalla eri syvyyksistä vesinäytteitä kahdesti alkukesästä ja kerran loppukesästä.

Vesinäytteistä määritettiin metallien kokonaispitoisuudet sekä liukoiset pitoisuudet ICP-OES tai ICP-MS menetelmillä, alkaliniteetti, asiditeetti, kokonaistyyppi, nitiitti-nitraattityppinä, ammoniumtyppi, sulfaattipitoisuus sekä orgaaninen kokonaishiili sekä liukoinen orgaaninen hiili. Määritykset tehtiin Suomen ympäristökeskuksen FINAS-akreditoidussa laboratoriossa.

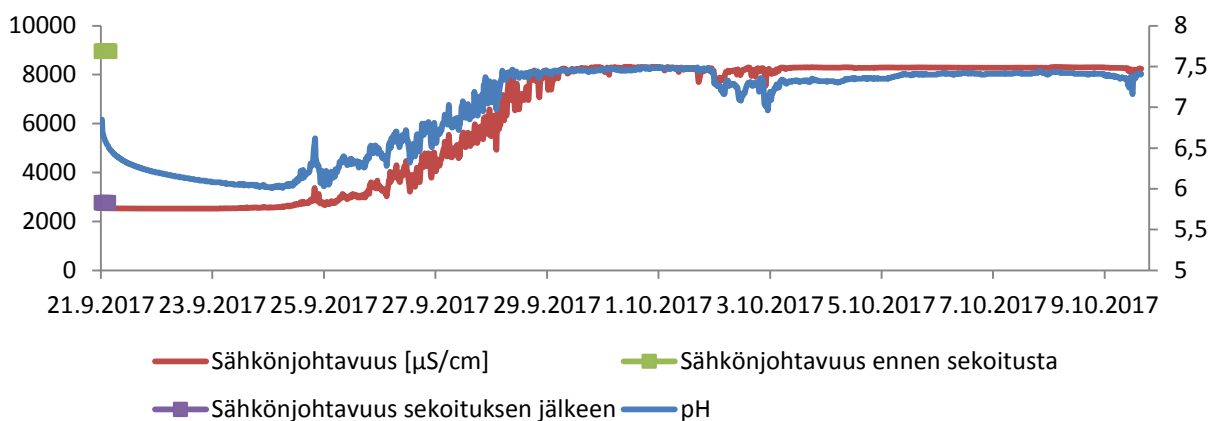
Mesokosmostutkimuksiin liittyen selvitettiin sedimentin huokosvedessä ja kiintoaineksessa tapahtuneita muutoksia. Lisäksi suoritettiin inkubaatiokokeita. Tulokset ovat luettavissa KaiHali -hankkeen taustaraportissa (Mäkinen 2019c, 2019d).



Kuva 64. Mesokosmos Kivijärven eteläisellä syvänteellä kesällä 2018. Kuva: Anssi Karppinen.

9.3 Tulokset

Kivijärvellä syksyllä 2017 toteutetun sekoituskokeen tuloksista (kuva 65, Taulukko 22) nähdään, että sekoituksen jälkeen sähköjohtavuus ja pH-arvot palautuvat lähes ennalleen reilun viikon kuluessa, ja pH-arvo nousi 0,5 yksikköä ollen sekoituksen jälkeen 7,4.



Kuva 65. Kivijärven sekoituskokeen jatkuvatoimisen pH ja sähköjohtavuusmittauksen tulokset 5 m syvyydestä.

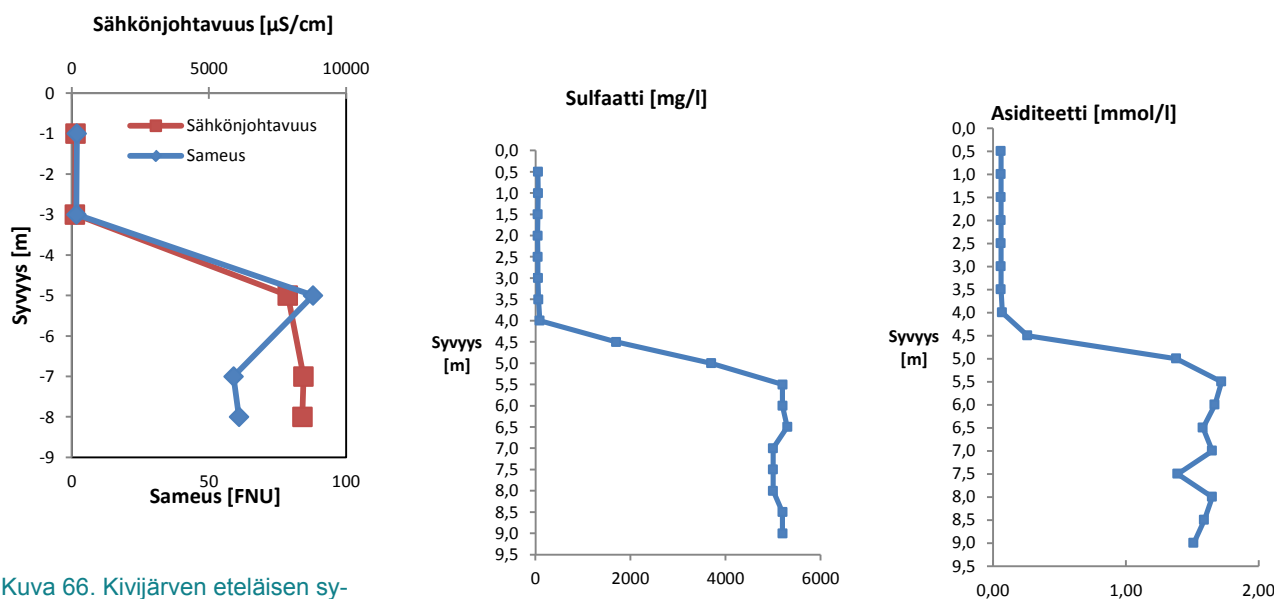
Taulukko 22. pH ja sähköjohtavuus arvot ennen sekoituskoetta ja sen jälkeen 5 m syvyydestä. ' = kenttämittarin tulos, * = jatkuvatoimisen mittauksen vrk keskiarvo

	pH	Sähköjohtavuus [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Ennen sekoitusta'	6,9	8950
Sekoituksen jälkeen'	6,7	2760
8 vrk kuluttua*	7,4	7792
14 vrk kuluttua*	7,4	8287

Kesän 2018 (kuva 68; Liite 6a Taulukko 2) tuloksista huomataan myös sähkönjohtavuuden perusteella kerrostuneisuuden palautuvan nopeasti ennalleen, mutta sekoituksen vaikutuksesta sähkönjohtavuus on kuitenkin alhaisempi. Kesän 2017 tuloksissa sähkönjohtavuus on 14 vrk:n kuluttua sekoituksesta 5 m:n syvyydessä yli 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alhaisempi.

Päällysveden (1 m syvyys) ja alusveden (5 m syvyys) vesianalyysien tuloksia (Liite 6a Taulukko 1) ennen sekoitusta ja 2,5 viikkoa sekoituksen jälkeen vertailtaessa huomataan retentioiden perusteella etenkin alusveden laadun parantuneen sekoituksen seurauksena. Metalleista arseenin, bariumin, kaliumin, kalsiumin, koboltin, magnesiumin, mangaanin, natriumin, raudan, rikin, seleenin, strontiumin, uraanin ja vanadiinin reduktiot alusvedessä ovat 80–90 %. Vastaavasti näiden metallien pitoisuudet päällysvedessä ovat hieman nousseet tai pysyneet ennallaan (Arseeni, barium, kalsium, koboltti, magnesium, natrium, rauta, rikki, seleeni, kalium ja strontium 0–34 % nousu, mangaani noin 70 %). Sulfaatin määrä on päällysvedessä noussut 21 % ollen sekoituksen jälkeen 75 mg/l, ja alusvedessä laskenut 87 % ollen 460 mg/l. Muutokset erityisesti päällysveden pitoisuuksien nousussa johtunevat vesipatsaan sekoittumisesta. Pitoisuuksien lasku alusvedessä voi johtua sekä laimentumisesta että metallien saostumisesta. Typen fraktioista kokonaistypen sekä ammoniumtypen reduktiot olivat 75 % ja 81 %, kun nitriitti-nitraattitypen määrä on kasvanut 300 %. Vesipatsaan sekoittuessa alusveden hapettomissa oloissa ollut ammoniumtyyppi on sekoittunut päällysveden hapellisen veden kanssa ja nitrifikaatio on päässyt käyntiin, joka selittää nitriitti-nitraattitypen määrän kasvun.

Kesäkuussa ja elokuussa 2018 Kivijärven eteläisessä syvänteessä havaitaan vesinäytteiden tulosten perusteella voimakasta kemiallista kerrostuneisuutta, joka alkaa noin 4 m syvyydestä edeten noin 6 m syvyyteen saakka (Kuva 66).

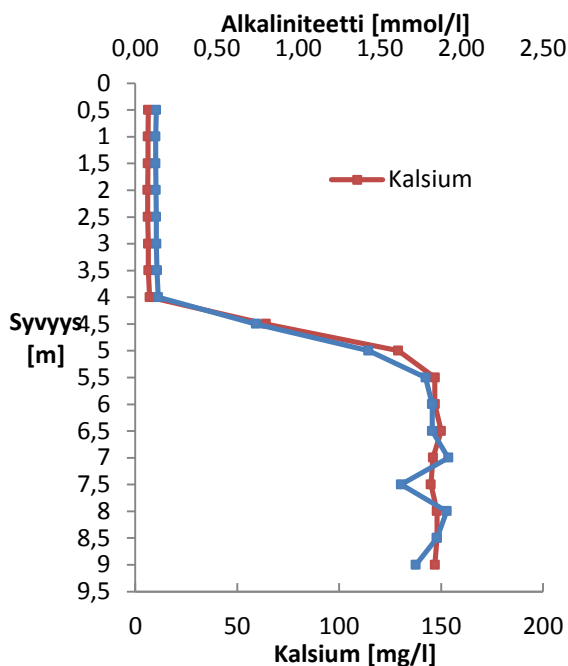


Kuva 66. Kivijärven eteläisen syvänteen sähköjohtavuus-, sameus-, sulfaatti- ja asiditeettiprofiilit 13.6.2018.

Tulokset vastaavat GTK:n tässä hankkeessa tekemiä havaintoja sekä Kivijärvessä aiemmin suoritettujen tutkimusten tuloksia kemokliinin havaitsemisesta noin 4 m:n syvyydessä (Leppänen ym. 2017). Tarkempi syvyysprofiili eteläisestä syvänteestä muodostettiin 23.8.2018 otetulla vesinäytteiden sarjalla. 50 cm:n välein otettujen vesinäytteiden tulokset on esitetty liitteessä 6b. Sulfaatin pitoisuus syvänteen päällysvedessä (0,5–4 m syvyys) on 49–53 mg/l, mutta kemokliinin kohdalla 4,5–5 m syvyydessä sulfaatin pitoisuus lähtee voimakkaaseen nousuun ollen 1700 mg/l ja 3700 mg/l. Alusvedessä sulfaattia oli 5000–5300 mg/l. Asiditeettiarvot

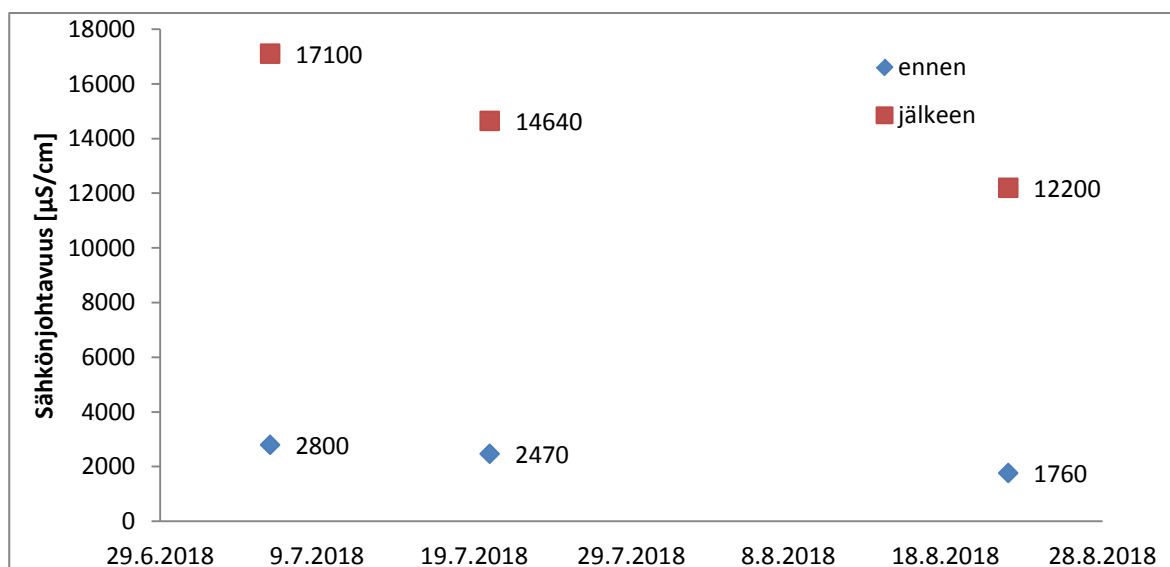
noudattavat samanlaista syvyysprofiilia sulfaatin pitoisuuden kanssa (kuva 67). Päälyysvedessä asiditeetti on 0,06-0,07 mmol/l, kun se alusvedessä on noussut tasolle 1,4-1,7 mmol/l. Suoraan asiditeettiin liittyvät alumiini, mangaani ja rautapitoisuudet noudattavat muodostavat myös samanlaisen syvyysprofiilin.

Kivijärven eteläisen syvänteen alkaliniteetti- ja kalsium-pitoisuuksista havaitaan myös voimakas kemokliini 4 m syvyydessä (kuva 67). Alkaliniteetti- ja kalsium-pitoisuudet ovat korkeat (1,6-1,9 mmol/l) etenkin alusvedessä mikä kertoo Kivijärven veden hyvästä puskurikyvystä, joka johtuu todennäköisesti voimakkaasta kalkitsemisesta Talvi-vaaran kipsisakkaonnettomuuksien aikaan. Kalsiumpitoisuus on suorassa yhteydessä alkaliniteettiarvoihin.



Kuva 67. Kivijärven eteläisen syvänteen kalsium ja alkaliniteettipitoisuudet

Kemialliselta koostumukseltaan hyvin erilaisten päälyys- ja alusveden sekoittumisen vaikutuksia tutkittiin viidellä peräkkäisellä sekoituskokeella kesällä 2018. Kuten edellisen kesän sekoituskokeista havaittiin, veden kerrostuneisuus sähkönjohtavuuden perusteella palasi hyvin pian ennalleen lähes samalle tasolle kuin ennen vesipatsaan sekoitusta (kuva 68, Taulukko 23). Jokaisen sekoituskokeen yhteydessä ei saatu luotettavia kenttämittaustuloksia. Ensimmäinen sekoitus tehtiin 27.6.2018, ja 9 päivää myöhemmin toisen sekoituskokeen alussa sähkönjohtavuus oli 2 m:n syvyydessä 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja vesipatsaan sekoituksen jälkeen 17100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kolmas sekoitus toteutettiin 2 viikkoa myöhemmin 20.7.2018, ja sähkönjohtavuus oli tällöin jo palannut aiemman sekoituksen alkuarvon tuntumaan ollen 2470 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sekoituksen jälkeen sähkönjohtavuus jäi aiempaa sekoituksen jälkeistä arvoa alemmas, 14640 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vesipatsas sekoitettiin neljännen kerran 1.8.2018 ja viides eli viimeinen sekoitus tehtiin 22.8.2018. Sähkönjohtavuuksista havaitaan pieni laskeva trendi sekoituskokeiden edetessä sekä ennen sekoitusta että sekoituksen jälkeen mitatuissa arvoissa, ja viimeisellä sekoituskerralla sekoituksen jälkeen sähkönjohtavuus on 12200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



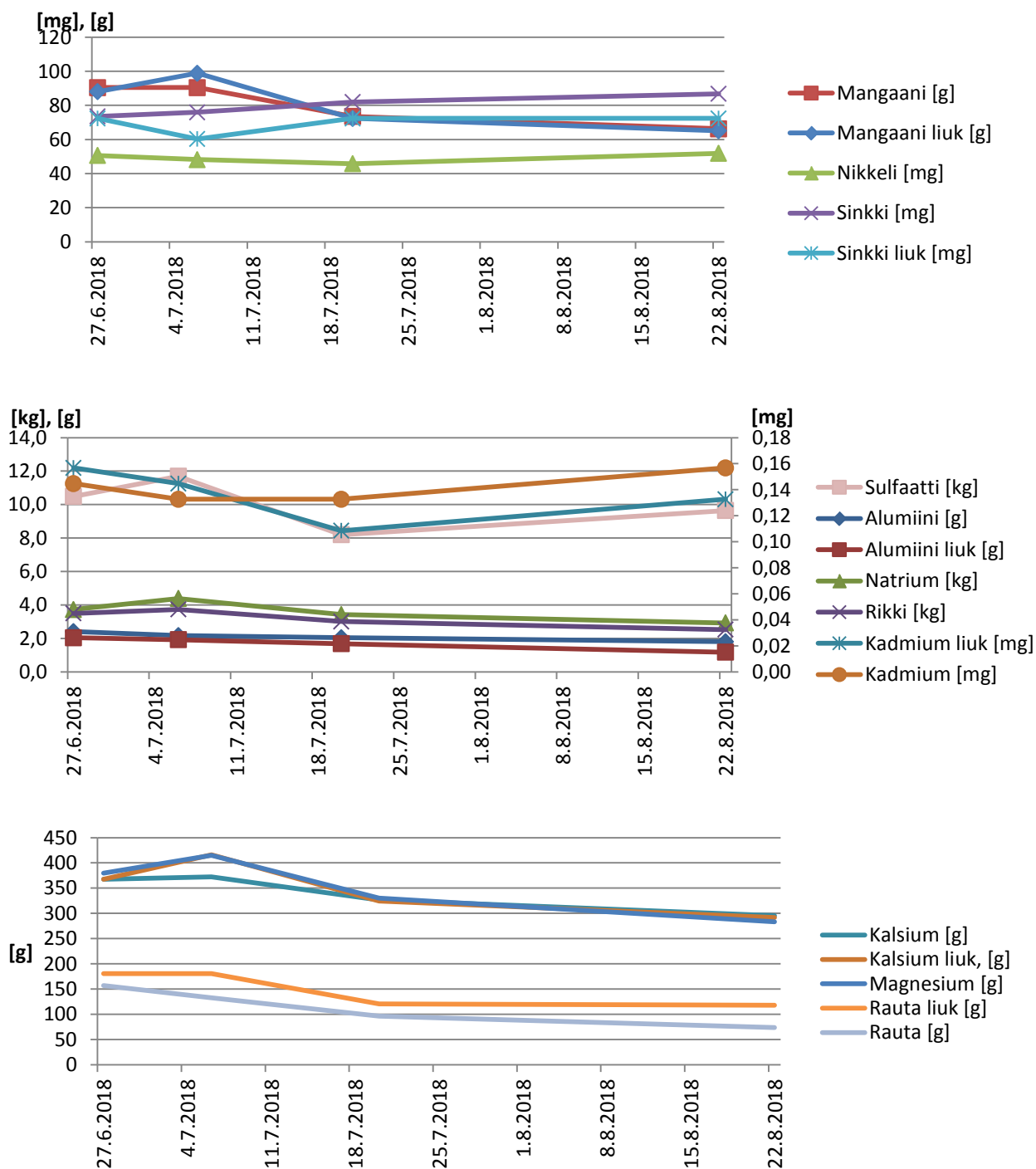
Kuva 68. Mesokosmoksen sähkönjohtavuudet ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ennen sekoitusta ja sekoituksen jälkeen 2 m syvyydestä.

Sähkönjohtavuusprofiileista huomataan pohjan läheisen mittauspisteen (4 m) ennen sekoitusta mitatussa sähkönjohtavuudessa nouseva trendi koejärjestelyn edetessä (Taulukko 23). Tämä voi johtua metallien saostumisen etenemisestä, jolloin alemmissa vesikerroksissa on enemmän metalli-ioneja. Sekoituksen ansiosta sähkönjohtavuus tasaantuu, ja myös pohjan läheisen pisteen sähkönjohtavuudet ovat laskusuunnassa verrattuna tilanteeseen ennen sekoituskokeiden aloitusta.

Taulukko 23. Mesokosmoskokeiden sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$) syvyysprofiilit kenttämittauksella ennen sekoitusta ja sekoituksen jälkeen.

	6.7.2018	6.7.2018	20.7.2018	20.7.2018	22.8.2018	22.8.2018
Syvyys	Ennen sekoitusta	Sekoituksen jälkeen	Ennen sekoitusta	Sekoituksen jälkeen	Ennen sekoitusta	Sekoituksen jälkeen
0	2700	17400	2430	13630	1780	7680
-1	2710	17600	2450	14830	1760	11510
-2	2800	17100	2470	14640	1760	12200
-3	15130	16980	12500	15580	14690	12260
-4	15220	17000	16350	16090	27650	13350

Talvivaaran läheisyydessä sen jätevesien vaikutuksesta kuormittuneen Kivijärven tilaa arvioidessa metalleista mielenkiintoisimpia ovat kalsium, rauta, mangaani, natrium, nikkeli, rikki, sinkki, alumiini, magnesium, kadmium ja sulfaatti (Leppänen ym. 2017, Kauppi 2013). Mesokosmoksen tilavuuden (12057,6 l) ja vesianalyysien tulosten (Liite 6a taulukko 1) perusteella laskettiin näiden metallien ja sulfaatin määrät (taulukko 24) sekä niiden muutokset mesokosmoksessa sekoituskokeiden aikana. Nikkeliä, sinkkiä ja kadmiumia lukuunottamatta muiden tarkasteltavien metallien pitoisuudet laskivat sekoituksen edetessä (kuva 69). Sekoituksen alkaessa pitoisuudet lähtevät ensin lievään nousuun mutta kolmannen sekoituskerran jälkeen saostuminen ilmeisesti kiihtyy ja metallien määrät laskevat.



Kuva 69. Valikoitujen metallien määrät mesokosmoksessa sekoituskokeen aikana.

Metalleista liukoisen alumiinin (42 %) ja raudan (52 %) reduktiot ovat suurimmat (taulukko 24). Massana eniten laski natriumin (0,8 kg), rikin (1,0 kg) ja sulfaatin (0,8 kg) määrä mesokosmoksessa. Veden puskuri-
kykyä indikoivan alkaliniteetin, ja siihen suoraan yhteydessä olevan kalsiumin, reduktio oli 20 %. Alkalini-
teetti oli kokeen lopussa edelleen korkea, 0,22 mmol/l. Asiditeettipitoisuus laski käsittelyn aikana 68 %.
Asiditeetti-arvo on suoraan riippuvainen alumiinin, mangaanin ja raudan pitoisuuksista ja asiditeettipitoisuu-
den lasku korreloi näiden metallien pitoisuuksien laskun kanssa sekoituskäsittelyn aikana.

Taulukko 24. Tutkittujen metallien ja sulfaatin kokonaismäärät ja niiden muutokset mesokosmoksen sisällä sekoitusko-
keiden aikana sekä asiditeetin ja alkaliniteetin pitoisuudet ja muutokset.

	27.6.2018	6.7.2018	20.7.2018	22.8.2018	Muutos	Reduktio %
Alumiini [g]	2,4	2,2	2,0	1,8	0,6	25
Alumiini liuk [g]	2,0	1,9	1,7	1,2	0,9	42
Kadmium [mg]	0,14	0,13	0,13	0,16	-0,01	-8
Kadmium liuk [mg]	0,16	0,14	0,11	0,13	0,02	15
Kalsium [g]	368	373	327	295	72	20
Kalsium liuk, [g]	368	416	324	292	76	21
Magnesium [g]	380	415	330	283	96	25
Mangaani [g]	90	90	74	66	24	27
Mangaani liuk [g]	88	99	72	65	23	26
Natrium [kg]	3,7	4,4	3,4	2,9	0,8	21
Nikkeli [mg]	51	48	46	52	-1	-2
Rauta liuk [g]	181	181	121	118	63	35
Rauta [g]	157	133	96	74	83	53
Rikki [kg]	3,5	3,7	3,0	2,5	1,0	28
Sulfaatti [kg]	10	12	8,2	10	0,8	8
Alkaliniteetti [mmol/l]	0,27	0,21	0,20	0,22	0,05	20
Asiditeetti [mmol/l]	0,37	0,36	0,26	0,12	0,25	68

9.4 Johtopäätökset

Mesokosmoskokeet ovat hyvä tapa tutkia järven tilaa ja mahdollisesti suunniteltavien kunnostustoimien toteutusta ja ennustettaessa kunnostuksen lopputulosta. Tässä tutkimuksessa käytetyn mesokosmoksen mitta-
kaava (noin 12 m³) on kuitenkin kohtuullisen pieni koko järven, tai Kivijärven tapauksessa eteläisen syvän-
teen, sekoituksen vaikutusten arviointiin. Kivijärven korkea alkaliniteetti ja hyvä puskurointikyky estänevät
tässä tapauksessa happamoitumisen vaikutuksen.

Kunnostusta suunniteltaessa tulisi järjestää pitkäkestoisia koejärjestelyjä. Tämän koejärjestelyn tuloksista
nähdään, että positiivisia muutoksia metallien pitoisuuksissa saadaan vasta pidemmän sekoituksen jälkeen.
Sekoituksen ei välttämättä tarvitse olla jatkuvaa mutta sitä tulisi toistaa pitemmällä aikavälillä useita kertoja.
Happamoitumisen riskiä voidaan ennakoida vesianalyysien avulla ja tarkastelemalla niiden perusteella vesis-
tön puskurikykyä sekä sen sisältämien metallien määrää.

Kemialliselta koostumukseltaan erilaisten päälly- ja alusvesien sekoittaminen keskenään aiheuttaa muutok-
sia monissa metallien saostumisprosessien kannalta kriittisissä parametreissa (happipitoisuus, metallien kon-
sentraatiot, redox-olosuhteet jne). Näiden olosuhteiden muutokset vaikuttavat paitsi vesikerroksessa esiinty-
vien metallien kemialliseen käyttäytymiseen (mm.saostumiseen, liukenemiseen ja kompleksoitumiseen),
myös sedimenttiin saostuneiden metallien mahdolliseen uudelleen liukenemiseen (Mäkinen & Lerssi 2007).
Sekoituksen jälkeen veden kemiallisen tasapainon saavuttaminen voi viedä kuukausia, jolloin olosuhteet
voivat luontaisista syistä jälleen muuttua. Näin kompleksisen prosessin mallintaminen ja kokeellinen toden-
taminen on erittäin haastavaa, eikä voida ennustaa miten sekoituksella aikaan saadut kemialliset prosessit
vaikuttavat järven kemialliseen tasapainotilaan pitkällä tähtäimellä.

LÄHTEET

- Kauppi S., Mannio J., Hellsten S., Nystén T., Jouttijärvi T., Huttunen M., Ekholm P., Tuominen S., Porvari P., Karjalainen A., Sara-Aho T., Saukkoriipi J., Maunula M., 2013. Arvio Terrafame Talvivaaran kaivoksen kipsisakka–altaan vuodon haitoista ja riskeistä vesiympäristölle. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2013. 1–93 (Suomen Ympäristökeskus, 2013).
- Leppänen J. J., Weckström J. & A. Korhola (2017). Multiple mining impacts induce widespread changes in ecosystem dynamics in a boreal lake. *Scientific Reports* 7: 10581, DOI:10.1038/s41598-017-11421-8
- Mäkinen, J. & Lerssi, J. 2007. Characteristics and Seasonal Variation of Sediments in Lake Junttiselkä, Pyhäsalmi, Finland. *Mine Water Environ* 26, 217 – 228.
- Mäkinen J. (2019c). Mesokosmoskokeiden yhteydessä suoritettut inkubaatiokokeet. Julkaisussa KaiHali-hankkeen taustaraportti. Suomen ympäristökeskus 2019. Saatavilla: www.syke.fi/hankkeet/kaihali
- Mäkinen J. (2019d). Mesokosmoskokeet ja sedimentin huokosvesi. Julkaisussa KaiHali-hankkeen taustaraportti. Suomen ympäristökeskus 2019. Saatavilla: www.syke.fi/hankkeet/kaihali

10 Järvisedimentin ja suoturpeen luontainen kyky poistaa kaivosveden sulfaatti- ja metallikuormitusta

Jouni Lehtoranta, Petri Ekholm, Tiina Laamanen

10.1 Ympäristön kyky käsitellä kaivosvesien sulfaattia ja metalleja

Kaivosvesissä on lähde mineraalien ja rikkihapon käytön vuoksi runsaasti rikkiyhdisteitä. Vesistöihin päätyessään rikkiyhdisteet voivat saostua sulfidimineraaleina. Rikin ja metallien saostuminen sulfideina edellyttää kuitenkin tiettyjä geokemiallisia olosuhteita ja mikrobiologisia prosesseja. Ympäristön on oltava hapeton ja nitraatiton, rautaoksideja saa olla vain niukasti, mutta eloperäistä hiiltä tulee olla runsaasti heterotrofisille sulfaatinpelkistäjille. Lisäksi pH:n on suosittava sulfaatinpelkistystä. Tällaisissa oloissa sulfaatti pelkistyy mikrobiologisesti sulfideiksi (HS^- tai H_2S). Muodostuneet sulfidit reagoivat metallien kanssa ja muodostavat kiinteitä sulfideja esimerkiksi sinkin, nikkelin, mangaanin ja raudan kanssa.

Suomelle tyypillisillä turvevaltaisilla valuma-alueilla järvisedimenttien eloperäisen aineksen ja raudan pitoisuus on korkea ja sulfaattipitoisuus matala. Orgaanisen hiilen, raudan ja sulfaatin mikrobiologinen käyttökelpoisuus ja seuraukset vesistöjemme ainekiertoihin tunnetaan kuitenkin puutteellisesti.

Vesistöihin päätyvä kaivosvesi voi nostaa merkittävästi vastaanottavan vesistön sulfaatti- ja metallipitoisuuksia, mutta tämä ei vielä kerro pohjasedimentin sulfaatinpelkistäjäbakteerien kyvystä käyttää sedimentin eloperäistä ainesta sulfaatin pelkistykseen, ja samalla saostamaan kaivosveden mukana vesistöön tulleet metalleja pohjakerrokseen. Järvisedimentin ohella myös suoturpe sisältää runsaasti eloperäistä ainesta ja rautaa ja niukasti sulfaattia. Turvemaille ohjattu kaivosvesi nostaa sulfaatin pitoisuutta merkittävästi jolloin turvemaissa voi tapahtua sulfaatin pelkistystä ja metallisulfidien muodostusta kuten järvisedimentissäkin.

10.2 Tavoite

Tämän työpaketin (TP 3, OT2) tavoitteena oli selvittää, kykeneekö järvisedimentti pidättämään kaivosveden metalleja ja sulfaattia kun niitä päätyy suuria määriä vesistöihin. Lisäksi työssä selvitettiin, sitooko suoturpe metalleja ja sulfaattia, ja voidaanko turvetta hyödyntää näiden aineiden sidonnassa. Tavoitteena oli myös tuoda esille, voiko järvisedimentin ja turpeen metallien ja sulfaatin luonnollista pidätyskykyä tehostaa lisäämällä käyttökelpoista hiiltä ja voidaanko rautaoksideja lisäämällä parantaa sulfaatista peräisin olevan rikin sitoutumista rautasulfideina.

Tuloksia voidaan hyödyntää arvioitaessa vesistöihin tulevan metalli- ja sulfaattikuormituksen aiheuttamia seurauksia ja haettaessa keinoja kaivosvesien metallien ja sulfaatin sitomiseksi luonnollisilla menetelmillä.

10.3 Materiaali ja menetelmät

10.3.1 Järvisedimentti- ja turvenäytekohteet

Järvikohteeksi valittiin Sotkamossa sijaitseva Hietanen (Kuva 70), jonka valuma-alueelle on suunnitteilla Sotkamo Silverin hopeakaivos. GTK on tehnyt järven sedimenteistä laajan metallikartoituksen. Kartoituksen perusteella kokeissa käytettävän sedimentin nostopaikaksi valittiin Hietasen syväne, josta näytteet otettiin 5.10.2016. Näytteet otettiin Limnos-sedimenttinäytteenottimella 23 metrin syvyydestä (koordinaatit ETRS-TM35FIN järjestelmässä: 7096924, 588537). Sedimentti oli hyvin vesipitoista ja siinä esiintyi rautaoksidea indikoiva muutaman millimetrin paksuinen ruskea pintasedimenttikerros.

Kokeissa tarvittiin suuri määrä kiintoainetta. Nostetuista sedimenttinäytteistä siivutettiin 0–10 cm:n sedimenttikerros kahteen kahden litran Minigrip-pussiin (kymmenen sedimenttisiivua per pussi). Minigrip-pussit laitettiin viiden litran tiiviisti sulkeutuviin pusseihin, jotka täytettiin järvedellä muovin läpi tapahtuvan hapetumisen hidastamiseksi. Näytteet kuljetettiin kylmälaukuissa Oulun laboratorioon, jossa niitä säilytettiin kylmiössä yön yli ennen kuin näytteet siirrettiin inkubointipulloihin. Osa sedimentistä seulottiin siivilän läpi pohjaeläinten ja isojen kasvinosien määrän selvittämiseksi. Sedimentistä ei löydetty pohjaeläimiä.

Turvenäytteet otettiin lapiolla Kajaanin Raiskionsuon (Kuva 70) käytöstä poistuneelta turvetuotantosuolta (koordinaatit 7093698, 543862). Turvetta kerättiin saaviin useammasta näytepaikasta noin 0–10 cm:n turvekerroksesta. Turve oli lähes mustaa ja se oli suurelta osin hienojakoista, mutta myös kasvinosia oli erotettavissa. Turve oli kostea, mutta ei vetisen märkää. Myös turve seulottiin siivilän läpi eikä turpeesta löydetty pieneläimiä.



Kuva 70. Inkubaatiokoetta varten haettiin sedimenttiä Hietasesta ja turvetta Raiskionsuolta.

Sedimentti- ja turvenäytteistä tehty GTK:n laaja alkuaineanalyysi osoitti, että sedimentti sisälsi huomattavasti enemmän metalleja ja vähemmän hiiltä kuin turve (ks. Liite 7b Taulukko 1). Koevetenä käytettiin puhdistamatonta Terrafame Oy:n Talvivaaran kaivokselta saatua Tammalammilta tulevaa (Majava) puhdistamatonta vettä. Terrafamen laboratorion tekemien analyysien mukaan veden pH oli matala ja sen sulfaatti-, sinkki-, ja nikkelipitoisuudet olivat korkeita (ks. Liite 7b Taulukko 1).



Kuva 71. Sedimentinäytteenottoa Hietasella. Kuva: Petri Ekholm.

10.4 Inkubointikokeiden toteutus

10.4.1 Järvisedimentin ja suoturpeen ominaisuudet

Hietasen sedimentistä ja Raiskionsuon turpeesta otettiin osanäytteet kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten näytteenottopäivän iltana. Kolmea rinnakkaista sedimentti- ja turvenäytettä kuivattiin uunissa noin 10 tuntia 105 °C lämpötilassa (standardin mukainen kuivatusaika olisi 24 h).

10.4.2 Koepullot ja kokeessa tehdyt käsittelyt

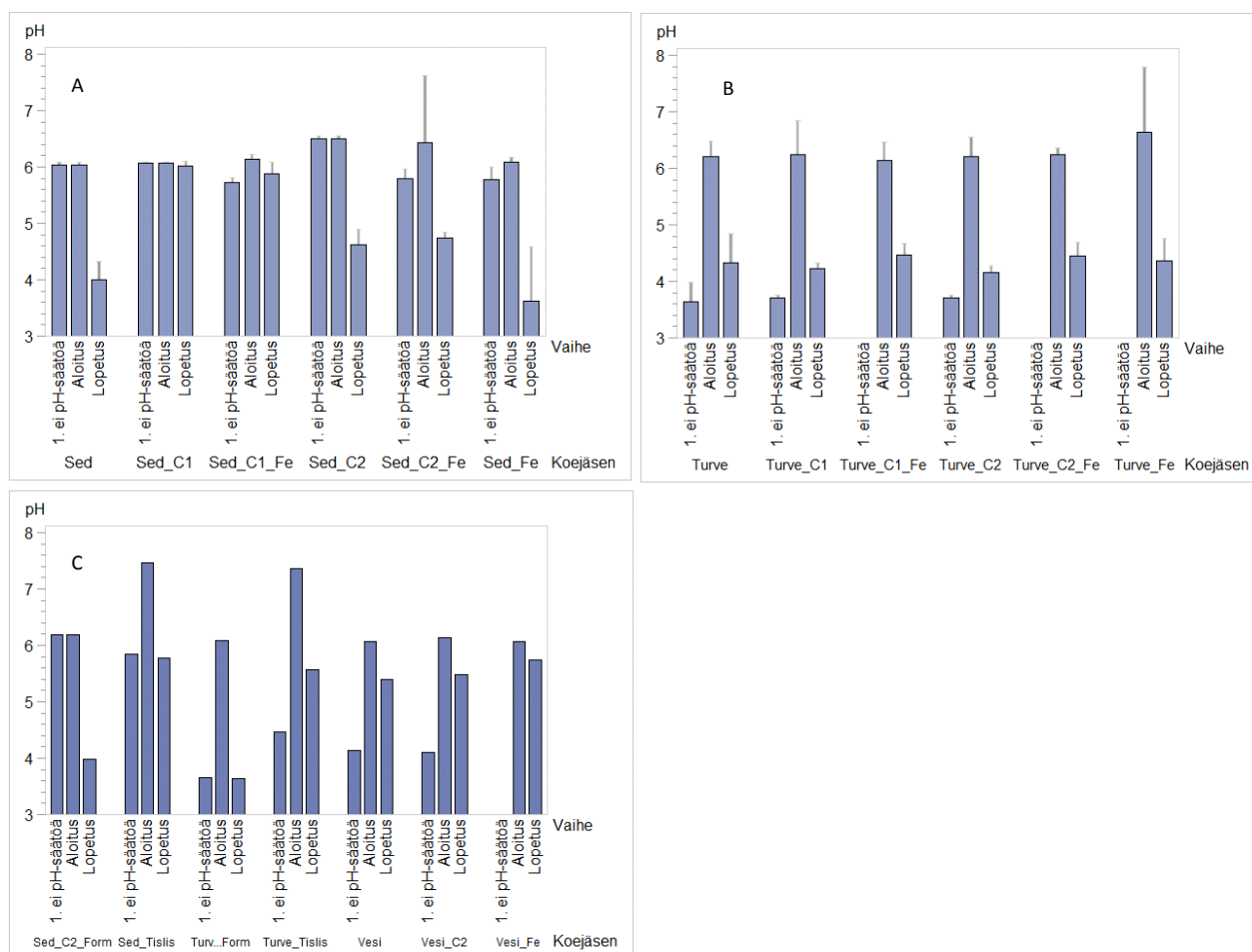
Sedimentti- ja turvelisäykset tehtiin litran muovipulloihin (Nalgene™ Certified Wide-Mouth HDPE Bottle with Polypropylene Screw Closure, valmistaja Nalgene, USA). Osa kontrollinäytteiden inkuboinneista toteutettiin läpinäkyvissä lasipulloissa. Sedimentti- ja turvekoeyksiköiden kiintoaine/vesi-uuttosuhteeksi tavoiteltiin suhdetta 1:10 lisäämällä koepulloihin n. 200 g märkäsedimenttiä ja sitten 800 g kaivosvettä. Turvekoeksessa koepulloihin laitettiin n. 65 g turvetta ja 935 ml kaivosvettä (ks. todelliset lisäykset liite 7a Taulukko 1).



Kuva 72. Koeyksiköt suljettiin tiiviisti ja asetettiin +10 asteeseen pimeään kolmeksi kuukaudeksi. Kuvassa pullot kuukauden säilytyksen jälkeen.

Koeyksiköihin lisättiin kolme eri hiili- ja rautatasoa (0, 5 ja 10). Rautalisäykset tehtiin ferrikloridina (FeCl_3 , $M=162,20 \text{ g/mol}$) ja hiililisäykset dekstroosina (rypälesokereista ns. D-glukoosi, rakennekaava $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $M=180,16 \text{ g/mol}$). Käsittelyjen välisten erojen testaamiseksi koe toteutettiin ns. faktorikokeena, jossa faktoreina toimivat rauta- ja hiili.

Suspensioiden pH-arvo pyrittiin asettamaan kuuteen. Kaivosveden ja sedimentin sekoittaminen tuotti pH-arvon, joka oli lähellä tavoitearvoa ja säätöä ei tarvittu. Sedimenttiä sisältäneissä suspensioissa pH:ta säädettiin vain koeyskiköissä, joihin lisättiin rautaa, sillä rauta alensi voimakkaasti pH:ta. Kaivosveden ja turpeen sekoittaminen alensi pH:n alle kaivosveden arvon (4,25) ja pH:ta säädettiin natriumhydroksidilisäyksillä (0,2–0,7 ml 15M NaOH, Kuva 73).



Kuva 73. Suspensioiden happamuus heti lisäysten jälkeen, pH:n säädön jälkeen ja inkuboinnin lopussa sedimenttiä (A), turvetta (B) sisältävissä koeyskiköissä ja kontrolleissa (C).

Mikrobitoiminnan kontrollinäytteinä olivat formaliinilla tapetut koeyskiköt (20 ml 2 % formaliini). Sedimentistä ja turpeesta irtoavan rikin ja metallien kontrolleina olivat yksiköt, joihin lisättiin kaivosveden sijasta tislattua vettä. Happamuuden vaikutusta selvitettiin jättämällä pH:n säätö toteuttamatta. Kontrolliyksiköitä tehtiin myös ilman sedimenttiä ja turvetta, jotta havaittaisiin pelkästään hiilen ja raudan lisäyksien vaikutus kaivosveteen.

Ennen alkutilanteen vesinäytteenottoa ja pullojen tiivistä sulkemista koeyskiköistä poistettiin happea viiden minuutin typpikaasukuplituksella. Alkutilanteen selvittämiseksi koeyskiköistä otettiin noin 30 ml:n vesinäytteet 100 ml:n ruiskuihin (steriilit 30 ml muoviruiskut, ISO 7886-1, REF: 4830003000, valmistaja: Henke-Sass Wolf, Saksa). Ruiskuihin otettu 30 ml:n näyte suodatettiin 0,45 µm Whatman-ruiskusuodattimen (ion chromatography acrodisc) läpi typpihappoa sisältäviin analyysiputkiin, jotka sekoitettiin ja suljettiin. Sameiden näytteiden suodattamiseen käytettiin useita ruiskusuodattimia. Sulfaattinäyte (5,0 ml) otettiin suodoksesta mittapipetillä 100 ml:n näytepulloihin, joihin lisättiin Milli-Q-tislattua vettä 45 ml (laimennossuhde 1:10).

Alkutilanteen vesinäytteiden oton jälkeen koepullot suljettiin tiiviisti ja asetettiin 10 °C lämpötilaan pimeään kasvatuskasppiin kolmeksi kuukaudeksi. Koeyksiköitä kontrollit mukaan luettuna oli kaikkiaan 60 kappaletta (ks. Liitetaulukko 7a).

Inkuboinnin aikana koepulloja sekoitettiin ravistelemalla noin kahden viikon välein ja samalla tarkasteltiin mahdollisen kaasunmuodostuksen aiheuttamaa tilavuusmuutosta pulloissa. Osasta hiili ja rautalisäyksiä sisältävistä pulloista jouduttiin raottamaan korkkia hetkellisesti ja päästämään kerääntynyttä kaasua ulos pullon rikkoutumisen välttämiseksi. Koe purettiin kolmen kuukauden inkuboinnin jälkeen 27.1.2017. Näytepullot avattiin yksitellen ja kokeen lopetusnäytteet käsiteltiin samoin kuin alkutilanteen näytteet.

10.4.3 Metalli- ja sulfaattianalyysit

Sulfaattianalyysit vedestä tehtiin SFS-standardin mukaisesti ionikromatografilla erillisestä näytteestä (ks. yllä). Metalleista määritettiin Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn ja myös kokonaisrikki analysoitiin. Analyysistä Al, Fe, Mn, Zn ja kokonaisrikki tehtiin OES- ja Cr, Cu, Ni, Pb, Ti ja Zn MS –analytiikalla.

10.5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

10.5.1 Kaivosveden, Hietasen ja Raiskionsuon turpeen ominaisuudet ja laatu

Kokeessa käytetyn sedimenttinäytteen kuiva-ainepitoisuus oli 16 % ja eloperäisen aineksen määrää mittaava hehkutushäviö 22 % kuiva-aineesta. Sedimentin epämetalli- ja metallipitoisuudet vastasivat GTK:n aikaisempia mittauksia Hietasesta. Pitoisuudet vastasivat myös niukkatuottoisen metsäisen järven pitoisuuksia. Raiskionsuon turve oli mustaa ja maatonut. Turve oli sedimenttiä huomattavasti kuivempaa (kuiva-ainetta 44 %) ja eloperäisempää (hehkutushäviö 93 % kuiva-aineesta). Korkeasta eloperäisen aineksen osuudesta huolimatta turve pysyi koepullojen pohjalla vesilisäyksen jälkeen.

Hietasen sedimentti sisälsi lähes kaikkia alkuaineita enemmän kuin Raiskionsuon turve. Vain hiili-, typpi- ja uraanipitoisuudet olivat korkeampia turpeessa kuin sedimentissä. Turve sisälsi kokeen toteutuksen kannalta kuitenkin riittävästi rautaa ja mangaania. Turpeessa oli huomattavan korkea rikkipitoisuus kun pitoisuus suhteutetaan turpeen hiilettömään ainemäärään. Turpeen korkean hiili:typpi-suhteen perusteella turveaines oli pitkälle maatonut ja heikosti hajotuskelpoista sedimenttiin verrattuna (Liite 7b taulukko 1)

10.5.2 Yleistä kokeiden tuloksista

Käsittelyt sedimentin ja turpeen osalta onnistuivat hyvin, sillä rinnakkaisten koeyksiköiden välinen vaihtelu oli vähäistä useimpien muuttujien osalta. Oletusten mukaisesti käsittelyillä oli myös vähäinen vaikutus alkalimetalleihin (esim. natrium), jotka eivät ole redox-sensitiivisiä (ks. kuva 77). Formaliinilla tapetuissa sedimenttikontrolleissa (Sed_Form) ei tapahtunut merkittäviä muutoksia raudassa, sulfaatissa ja fosforissa kokeen aikana (Kuvat 74–77). Tämä osoittaa, että mikrobiologisten prosessien vaimentaminen rajoittaa tehokkaasti sulfaatin, metallien ja fosforin välisiä reaktioita.

10.5.3 Käsittelyjen vaikutukset happamuuteen

Happamuuden säädöstä huolimatta pH laski inkubointien aikana eli kaivosvesi tuotti happamuutta kokeen kuluessa. Hapan kaivosvesi ilmeisesti kykeni jopa uuttamaan järvisedimentistä aineita veteen pH:n laskiessa. Sedimentin sekoittaminen tislattuun veteen ja kaivosveteen alensi pH:ta varsin vähän. Turpeen sekoittaminen kaivosveteen puolestaan alensi välittömästi tislattua vettä ja kaivosveden alkuperäistä pH:ta 4,25. Turve sisälsi todennäköisesti pelkistyneitä sulfidihydridejä, jotka hapettuessaan tuottivat lisää happamuutta kaivosveden kanssa reagoidessaan. Raudan lisääminen koeyksiköihin alensi pH:ta raudan hydratoitumisesta johtu-

en. Mikrobiologiset prosessit käynnistyivät heikosti koeyksiköissä, joissa happamuus palautui lähelle kaivosveden pH:ta 4,25.

10.5.4 Tislattulla vedellä, hiilellä ja formaliinilla tehdyt kontrollikokeet

Tislattun veden sekoittaminen sedimentin ja turpeen kanssa ei nostanut metallien pitoisuuksia eli sedimentin ja turpeen huokosvesi sisältää niukasti metalleja ja kiintoaineen metallit eivät ole helposti uutettavissa tislattuun veteen. Vesi-sedimentti tai vesi-turve -uuttosuhteen muutos ei siis nostanut veden metallimääriä. Tislattu vesi kuitenkin irrotti turpeesta – ja varsinkin sedimentistä – sulfaattia veteen ja sitä siirtyi veteen lisää myös kokeen aikana. Järvisedimentistä fosforia vapautui tislattuun veteen nopeasti ja fosforia irtosi veteen hieman lisää inkuboinnin aikana. Järvisedimenttien huokosvedessä on yleisesti paljon fosfaattia. Kokeessamme järvisedimentin fosfaattia siirtyi koeveteen heti ja tislattu vesi uutti kiintoaineesta vielä lisää fosforia veteen kokeen kuluessa. Turpeessa nopeasti uuttuvaa fosforia oli selvästi niukemmin ja tislattu vesi ei myöskään irrottanut fosforia kokeen aikana veteen.

Lisätyn hiilen vaikutusta kaivosveteen tarkasteltiin lisäämällä hiili kaivosveteen ilman sedimenttiä ja turvetta. Tehdyt I- ja II-tason hiililisäykset pikemminkin nostivat kuin laskivat sulfaattipitoisuuksia. Hiililisäys ilman sedimenttiä ja turvetta ei siis aiheuttanut havaittavaa sulfaatin pelkistystä ja metallien saostumista kaivosvedestä. Sulfaatinpelkistyminen kaivosvedessä näyttäisi siis vaativan kiintoainetta.

Kokeen aikana sulfaattia ja metalleja ei myöskään poistunut kaivosvedestä niissä sedimentti- ja turveyksiköissä, joissa mikrobit tapettiin formaliinilla. Nämä tapetut kontrollinäytteet osoittivat, että sulfaatin ja metallien poistuminen vaatii mikrobiologisten prosessien käynnistymisen.

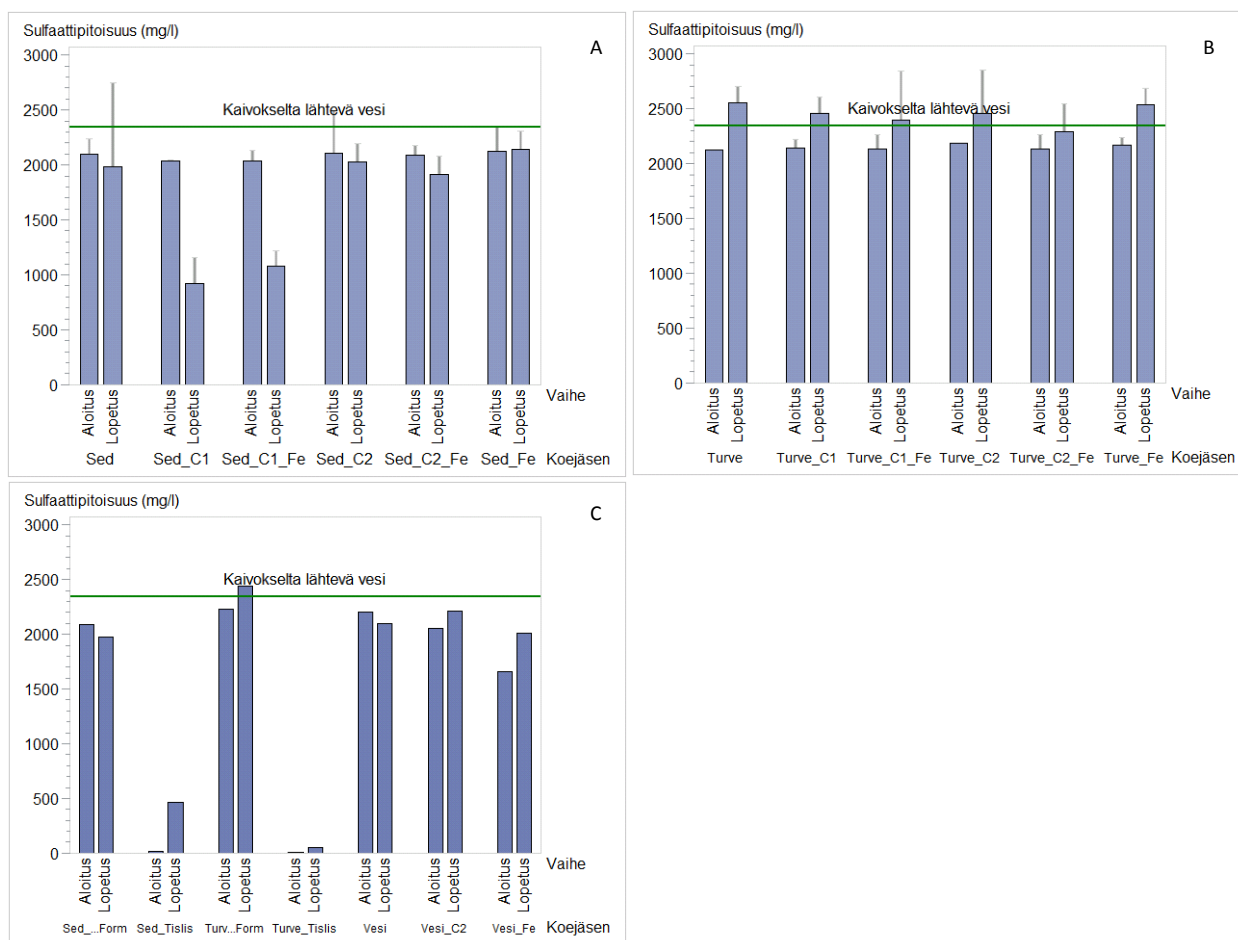
10.5.5 Sulfaatin ja metallien poistaminen kaivosvedestä järvisedimentin ja suoturpeen avulla

Käsittelyjen vaikutus kaivosveden sulfaattipitoisuuksiin järvisedimenttikokeissa

Kaivosveden sulfaattia poistui vedestä niukasti kun kaivosvesi sekoitettiin järvisedimenttiin ilman hiili- ja rautalisäystä (Kuva 74). Järvisedimentti sisälsi ilmeisesti liian vähän käyttökelpoista hiiltä, jotta sulfaatinpelkistys olisi tehostunut ja rikkiä olisi poistunut kaivosvedestä. Myös kaivosveden happamuus ja sen lisääntyminen kokeen aikana saattoi vaikuttaa siihen, että mikrobiologiset prosessit käynnistyivät heikosti. Järvisedimentillä pelkkä rautamäärän kasvattaminen lisäsi heikosti sulfaatin sisältämän rikin poistumista rautasulfideina.

Kokeessamme sulfaattipitoisuuksia merkittävästi alentava sulfaatinpelkistys käynnistyi vain koeyksiköissä, joihin tehtiin I-tason hiililisäys ja I-tason yhdistetty hiili- ja rautalisäys. Näissä yksiköissä oli voimakas rikkinä haju avattaessa pulloja kokeen lopussa. Yksiköissä, joihin oli lisätty I-tasolla hiiltä poistui lähes puolet veden alkuperäisestä sulfaattipitoisuudesta. Poistunut sulfaattimäärä vastaa hyvin näihin yksiköihin lisätyn hiilen kykyä pelkistää sulfaattia. Yhdistetyn hiili-rautalisäyksen perusteella merkittäväkään rautalisäys ei inhiboinut sulfaatinpelkistymistä kaivosvedestä. Käyttökelpoinen hiili oli siis ratkaiseva tekijä kaivosveden sulfaatin hengityksessä.

Kaivosvesi sisälsi muutamia grammoja sulfaattia ja pyrimme varmistamaan useamman gramman deksstroosilisäyksellä hiilen riittävyyden kaiken kaivosvedessä olevan sulfaatin poistoon sulfaatinpelkistyksellä. II-tason hiililisäys ei yllättäen lisännyt sulfaatin poistumista kaivosvedestä sillä sen pitoisuus pysyi lähes pelkän järvisedimentti-kaivosvesikäsittelyn tasolla. Käyttökelpoisen hiilen määrän kasvattaminen korkealle tasolle ei siis parantanut järvisedimentin sulfaatinpelkistyskykyä.



Kuva 74. Sulfaattipitoisuus koeyksiköissä, joissa sedimenttiä (A) tai turvetta (B) sekä kontrolleissa (C).

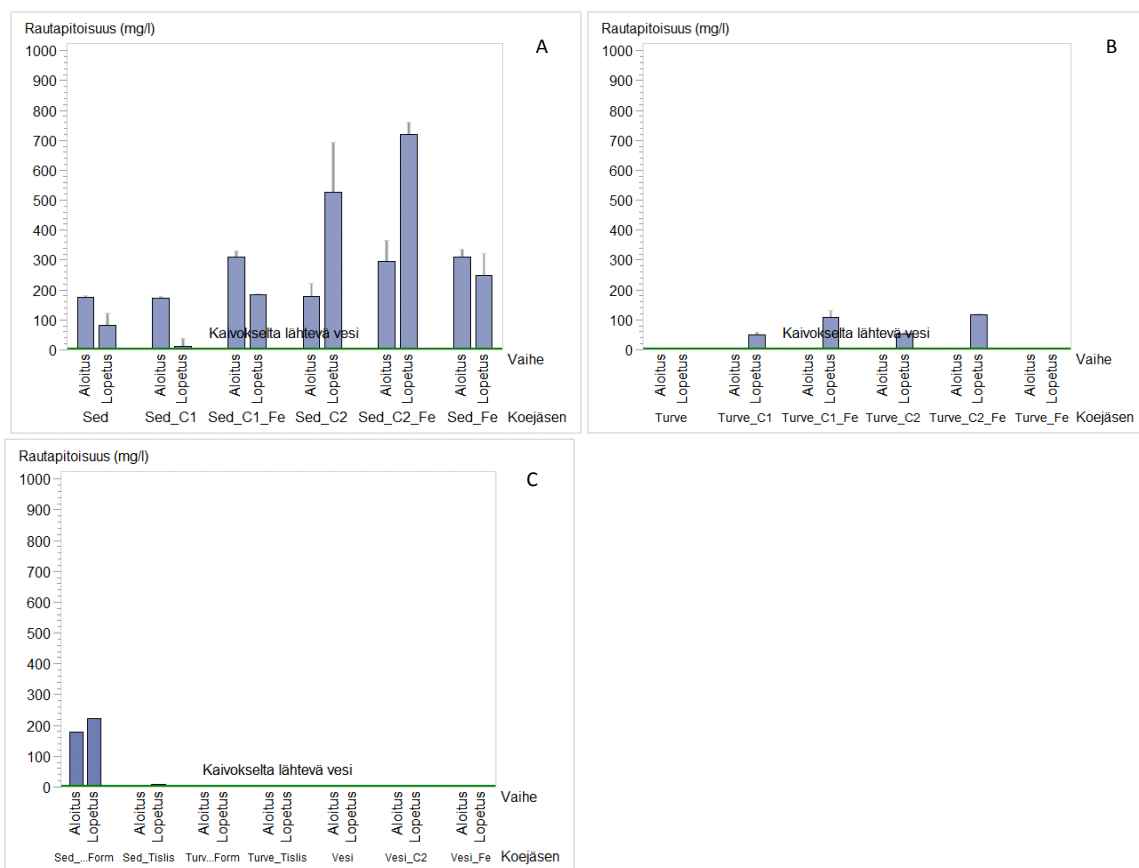
Käsittelyjen vaikutus sulfaattipitoisuuksiin turvekokeissa

Raiskionsuon turve kaivosvedessä ei luonut olosuhteita, joissa sulfaatinpelkistys olisi alentanut merkittävästi kaivosveden sulfaattipitoisuutta. Käyttökelpoisen hiilen tai rautaoksidien lisääminen ei myöskään johtanut sulfaatin poistumiseen. Raiskionsuon turve oli väriltään mustaa ja sen lisääminen tislattuun veteen ja myös kaivosveteen alensi pH:ta. Suspension pH säädettiin lähtötasolta arvoon 6, mutta kokeen lopussa pH oli palautunut lähelle kaivosveden pH:ta olleen 4,2. Turve itsessään ilmeisesti sisälsi sulfideja, jotka kykenivät alentamaan jopa kaivosveden pH:ta. Koeyksiköihin kehittynyt happamuus todennäköisesti esti sulfaatinpelkistymisen turvekäsittelyissä ja siksi hiililisäyskään ei johtanut merkittävään sulfaatinpelkistykseen.

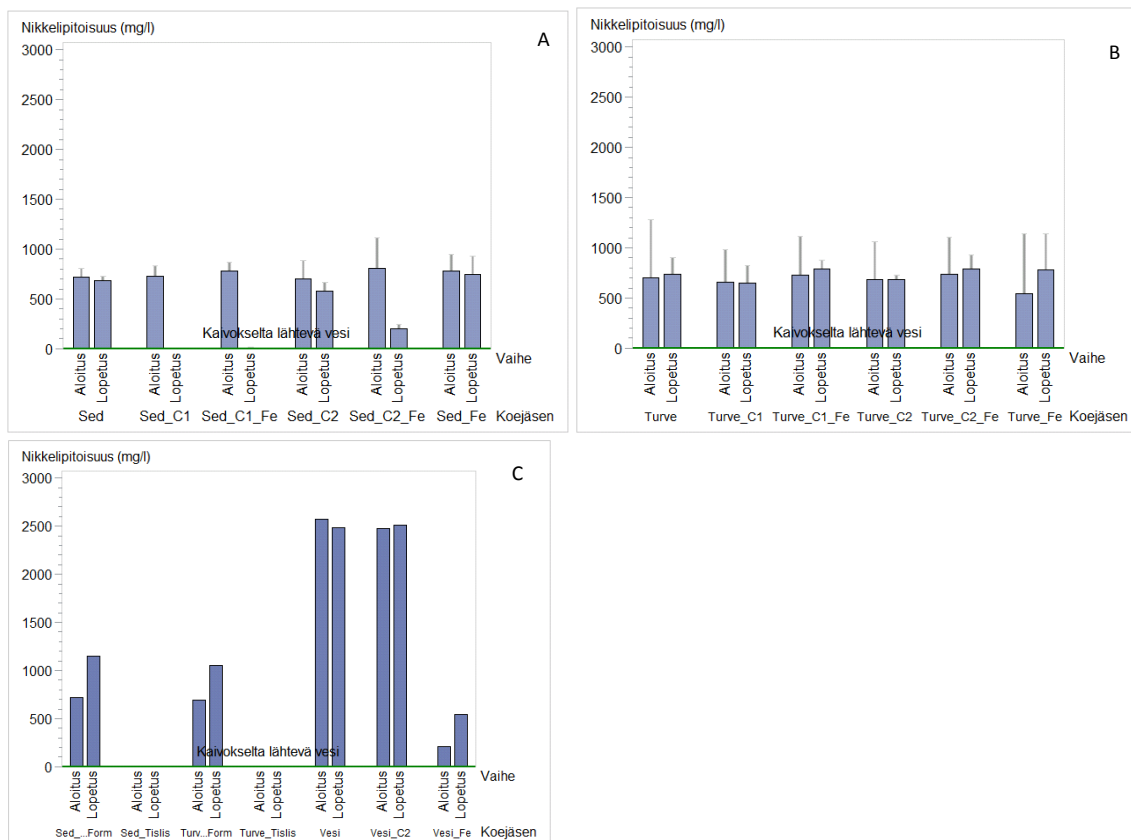
Käsittelyjen vaikutus siirtymämetallien käyttäytymiseen (Zn, Ni, Fe, Co, Mn)

Järvisedimentti

Kokeen alussa sedimenttiyksiköissä esiintyi liuenutta rautaa merkittävästi enemmän kuin turveyksiköissä (kuva 75). Tämä johtui ilmeisesti siitä, että sedimentin huokosveden sisältämää rautaa siirtyi ympäröivään veteen kaivosveden sisältämän raudan ohella. Sedimenttiyksiköissä liunneen raudan pitoisuus kasvoi II-tason hiili- ja rautalisäyksen seurauksena. Tämä lisääntyminen johtui ilmeisesti siitä, että mikrobit hyödynsivät lisättyä hiiltä raudanpelkistyksessä, mikä tuotti pelkistynyttä rautaa ympäröivään veteen. Turveyksiköissäkin rautapitoisuus kasvoi vain hiililisäyksen avulla (kuva 75). Raudanpelkistys edellytti siis käyttökelpoisen hiilen lisäämistä. Turvenäytteissä raudan pelkistys näytti ilmenevän matalasta pH:sta huolimatta.



Kuva 75. Rautapitoisuus koeyksiköissä, joissa sedimenttiä (A) tai turvetta (B) sekä kontrolleissa (C).



Kuva 76. Nikkelipitoisuus koeyksiköissä, joissa sedimenttiä (A) tai turvetta (B) sekä kontrolleissa (C).

Sulfaatinpelkistyksessä muodostuvat sulfidit muodostavat metallisulfideja raudan, mangaanin, nikkelin, sinkin ja koboltin kanssa. Nikkelipitoisuudet laskivat yleisesti kaivosveden pitoisuuksia matalammalle tasolle kun sedimentti- ja turvesuspensioiden pH:ta nostettiin alkutilanteessa (kuva 76). Varsinaisia metallisulfideja muodostui ilmeisesti vain järvisedimenttiyksiköissä, joissa oli I-tason hiililisäys tai I-tason yhdistetty hiili- ja rautalisäys (kuva 75). Näissä yksiköissä oli voimakas rikkivedyn haju ja rautapitoisuus oli matala kokeen lopussa.

Rauta todennäköisesti saostui tehokkaasti rautasulfideina hiilen lisäyksen seurauksena. Näissä kahdessa käsittelyssä, joissa rautapitoisuus aleni, niin myös nikkelin, sinkin ja koboltin pitoisuudet alenivat jopa alle määrittämissä (kuva 76). Rautalisäys ei yksinään alentanut muiden siirtymämetallien pitoisuuksia, joten rautaan nähden käyttökelpoinen hiili oli ratkaiseva tekijä kun kaivosveden metallit saostuivat.

Turveysyksiköissä ei havaittu sedimenteistä tavattua rautapitoisuuden alenemista kokeen aikana. Lisäksi turveysyksiköissä nikkelpitoisuus pysyi alkutilanteen tasolla kun taas sinkki- ja kobolttipitoisuudet nousivat kokeen lopussa. Turveysyksiköistä ei siis tavattu pitoisuusmuutoksia, jotka viittaisivat metallisulfidien muodostumiseen.

Käsittelyjen vaikutus fosforin käyttäytymiseen

Kaivosvesi itsessään sisälsi niukasti fosforia. Kokeissamme veteen siirtyvän fosforin lähde on siis veden kanssa sekoitettu järvisedimentti tai turve (ks Liite 7a taulukko 1). Fosforin uuttuminen tislattuun veteen osoitti, että fosforia siirtyi erityisesti sedimentistä ympäröivään veteen (ks kontrollikokeet). Fosforia mitattiin kuitenkin huomattavasti vähemmän kaivosvesisuspensiosta kuin tislattuvesisuspensiosta. Kaivosvesi uutti siis sedimentin fosforia heikommin kuin tislattu vesi.

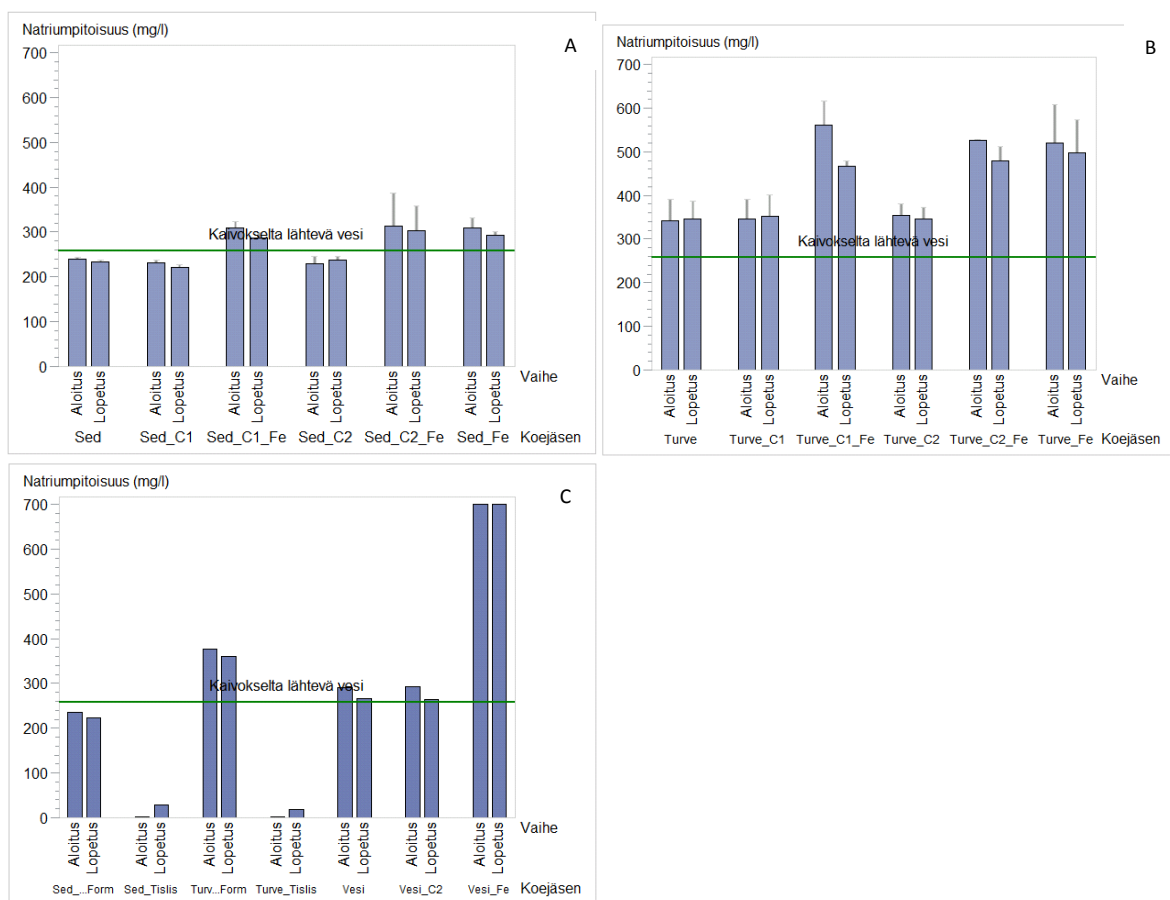
Kokeen aikana fosforia vapautui kuitenkin vielä enemmän kaivosvesi-sedimenttiyksiköistä, joihin lisättiin hiiltä ja jonka bakteerit jätettiin tappamatta. Korkeimmat pitoisuudet mitattiin käsittelyistä, joihin oli lisätty sekä hiiltä että rautaa. Sedimentin fosforin vapautumista selitti rautaoksidien pelkistymisen ja orgaanisen fosforin mineralisaatio. Käyttökelpoisen hiilen lisääminen voi vaikuttaa rautaoksidiin kahta kautta eli hiili kiihdytti a) mikrobiologista raudanpelkistystä tai b) sulfaatinpelkistystä, joka muodostaa rautaoksiedeja pelkistäviä sulfideja. Sulfidien muodostuminen on vesiekosysteemin kannalta epäedullisempi prosessi, sillä siinä raudan hapetus-pelkistys kierto lakkaa kiinteiden rautasulfidien muodostumisen vuoksi.

Kokeiden tuloksien tarkastelu jatkotestauksia ajatellen

Kaivosvesi on hapanta ja happamuus voi vaikuttaa merkittävästi sedimentin ja turpeen sisältämien metallien käyttäytymiseen pullokokeissa. Tämä hankaloittaa metallipitoisuuksien tulkintaa kaivosvesikäsittelyn osalta. Rautalisäys alensi merkittävästi suspension pH:ta ja jatkossa rautaliuos kannattaa neutraloida ennen koeyskoeihin lisäämistä. Puhdistamattoman kaivosveden pH 4,25 on epäedullinen sulfaatinpelkistäjäbakteereille, joiden toiminnan pH:n optimaalinen alue on 5–9 välillä.

On tunnettua, että turvemaat pidättävät hyvin sulfaattia. Kokeessamme turve ei kuitenkaan kyennyt merkittävään sulfaatin tai siirtymämetallien poistamiseen kaivosvedestä. Käyttökelpoisen hiilen tai rautaoksidien lisääminen ei myöskään johtanut metallien saostumiseen. Kokeessamme Raiskionsuon turve osoittautui siis huonoksi valinnaksi kaivosveden käsittelyyn, sillä se sisälsi ilmeisesti itsessään sulfideja. Jatkossa on suositeltavaa testata useita turvemaita erilaisine rautaoksidipitoisuuksineen ja maatumisasteineen.

Jatkokokeissa tarvitaan käsittely, jossa on mukana järven oma vesi ja sedimentti, joihin tehdään hiili- ja rautalisäykset. Tämän perusteella voidaan selvittää kaivosveden sulfaatin merkitystä fosforin vapautumisen näkökulmasta.



Kuva 77. Natriumpitoisuus koeyksiköissä, joissa sedimenttiä (A) tai turvetta (B) sekä kontrolleissa (C). Yksikössä, jossa oli vain koevettä ja rautaa, natriumpitoisuus nousi arvoon 1390 mg/l (skaalan yläpuolella).

10.6 Johtopäätökset

Kaivosvesi on tiheämpää kuin järvivesi, jolloin se kulkeutuu pohjanläheisiin vesikerroksiin ja on näin koskeuksissa pohjasedimentin kanssa. Järvivesi ja tiheämpi kaivosvesi sekoittuvat heikosti keskenään ja pohjan lähellä oleva vesi muuttuu hapettomaksi ajan kuluessa. On ilmeistä, että niukkatuottoisiin vesistöihin päätyneen happaman kaivosveden sulfaattista ja metalleista ei muodostu sulfideja tai metallisulfideja nopeasti. Kokeidemme perusteella tämä johtuu siitä, että pohjasedimentin hiilivarasto on heikosti sulfaatinpelkistäjien käytettävissä ja ilmeisesti myös kaivosveden happamuus ehkäisee sulfaatinpelkistystä. Tämän perusteella kaivosvesi voi säilyä varsin pitkiä aikoja pohjanläheisissä vesikerroksissa ilman, että sen sisältämät rikki ja metallit pidättyvät pohjasedimenttiin. Kaivosvesi voi kuljettaa mukanaan sisältämiään sulfaattia ja metalleja varsin kauas niiden lähtöpaikasta alapuolisessa vesistössä, koska niiden pidättyminen pohjalle on heikkoa.

Sedimenttikokeemme perusteella sulfaattia pelkistyy ja metalleja saostuu vedestä, kun pH on noin 6 ja helposti käytettävää hiiltä on riittävästi tarjolla. Näissä koeoloissa pohjasedimentistä vapautui fosforia veteen, mikä ilmeisesti johtui siitä, että rautaoksidit pelkistyivät sulfidien vaikutuksesta ja niiden sitoma fosfori liukeni veteen. Kokeemme perusteella voidaan ennakoida, että jos rehevään järveen päätyy runsassulfaattista kaivosvettä ja vesien sekoittuminen vähentää happamuutta, olosuhteet voivat suosia sulfaatinpelkistystä ja rikin ja metallisulfidien saostumista pohjasedimenttiin. Kaivosvesi voi tällöin lisätä järven sisäistä ravinneruokkimista, kun rautasulfidien muodostus häiritsee raudan luontaista kiertoa ja fosforia vapautuu raudasta veteen. Samalla kaivosveden sisältämät metallit voivat saostua sulfideina. Kaivosveden ympäristövaikutukset voivat siis vaihdella mm. vesistön rehevyydestä riippuen.

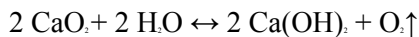
11 Kaivosvesien muuttamien vesistöjen aktiiviset puhdistusmenetelmät

Esther Takaluoma, Kimmo Kemppainen, Marjukka Käsmä

Aktiiviset puhdistusmenetelmät -työpaketissa (TP3, OT3) testattiin erilaisia vaihtoehtoja vesistöjen kunnostamiseen. Tällä hetkellä käytössä olevista saastuneiden sedimenttien palauttamismenetelmistä tehtiin laaja kirjallisuuskatsaus (Luukkonen 2016), jonka jälkeen kaksi mahdollista tekniikkaa valittiin jatkoharkintaan: väliaikainen happipitoisuuden kasvattaminen kalsiumperoksidikäsitelyllä ja aktiivinen sulkeminen geopolymeerirakeilla. Jälkimmäinen testattiin sekä laboratorio-olosuhteissa, että laajassa pilotointimittakaavaisessa mesokosmos -ympäristössä Kivijärvellä. Lisäksi työpaketissa kehitettiin geopolymeerien (GP) käyttöä haitallisten komponenttien, kuten arseenin, fosfaatin, koboltin ja kuparin, poistamiseen vedestä. Arvokkaiden metallien kohdalla huomio on kiinnitetty metallien talteenottoon jätevesivirroista, joissa ne esiintyvät muihin talteenottomenetelmiin verraten matalissa pitoisuuksissa. Talteenoton onnistuttaessa metallien jälleenmyynti voisi kattaa osittain veden puhdistuskustannuksia, mikäli talteen otettavien komponenttien hinta on korkea (mm. nikkeli, kupari, koboltti).

11.1 Kalsiumperoksidikäsitelyn tutkiminen laboratorio-olosuhteissa

Raemainen kalsiumperoksidi reagoi hitaasti veden kanssa, muuttuen kalsiumhydroksidiksi ja hapeksi. Tällaista kalsiumperoksidikäsitelyä on käytetty onnistuneesti hitaaseen pitkän aikavälin hapen lisäämiseen parantamaan sedimenttien biologista puhdistusta (Chevalier ym., 2008).



Tarkoituksena oli testata kalsiumperoksidin käytettävyyttä kaivostoiminnan poistoveden (sulfaatin ja metallin) saastuttamissa vesistöissä.

Koejärjestelyissä noudatettiin Nykäsen ym. (2012) kuvaama koejärjestelyä. Kaksi rinnakkaista koetta suoritettiin käyttäen sedimenttinäytteitä Kivijärvestä. Toinen testeistä suoritettiin Oulun yliopistossa ja toinen Kajaanin ammattikorkeakoulussa. Täsmälleen 270 ml sedimenttiä ja vettä suljettiin pulloihin ja niihin lisättiin 0,0 g, 0,015 g ja 0,1 g kalsiumperoksidia (CaO_2). Sedimenttien pH, sulfaattipitoisuus, liuennut happi (DO), redoxpotentiaali ja alkaliteetti analysoitiin viikon välein.

Molemmissa rinnakkaisissa testeissä veden ja sedimenttien happipitoisuus kasvoi, mutta tämä vaikutti vain vähän tai ei lainkaan sedimentin sulfaatti- ja metallipitoisuuksiin. Molempien kokeiden tulokset olivat vaikeasti tulkittavia. Tämä johtui luultavasti vanhentuneista kalvoista DO-mittauksissa, mistä seurasi suuria virheitä mittaustuloksissa. Kemiallinen hapettuminen voi myös vaikuttaa enemmän eloperäiseen saastumiseen, kuin metallisaasteeseen tai sulfaattikerrostumiin.

Yhdessä näytteessä sulfaattipitoisuus pieneni hieman, samoin kuin sähkönjohtavuus. Tämän saattaa selittää $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:n muodostuminen.

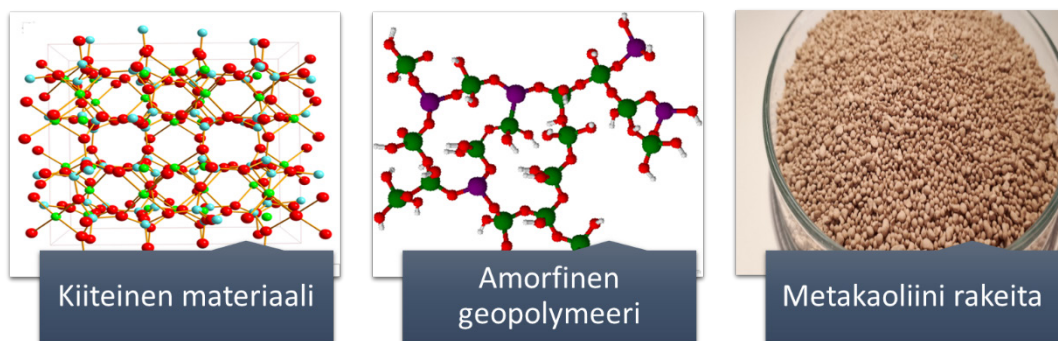
11.2 Geopolymeeripohjaisten adsorbenttien soveltuvuus haitallisten aineiden poistoon

Geopolymeerien käyttöä vedenpuhdistuksessa on tutkittu aiemmin laajalti Kajaanin ammattikorkeakoulun geopolymeerien kaupallisen soveltamiseen tähtäävissä tutkimushankkeissa, kuten GeoMaterials ja GeoSorbents. Tässä tutkimuksessa testattiin kuparin, koboltin, arseenin ja fosfaatin poistoa laboratoriomittakaavassa kolonnikokeissa sekä yksittäisten mittausten avulla, että jatkuvatoimisesti. Nikkelin ja sinkin poistoa puolestaan on testattu aiemmin GeoSorbents -hankkeessa.

11.3 Laboratoriokokeet geopolymeerien kyvystä toimia haitta-aineiden poistavina adsorbentteina

Geopolymeereillä tarkoitetaan amorfisia alumiinisilikaatteja, joita valmistetaan aktivoimalla erilaisia alumiinisilikaattimateriaaleja natrium- / kaliumhydroksidilla tai eri hapoilla. Tässä tutkimuksessa käytetyt geopolymeerit valmistettiin käyttämällä natriumhydroksidia alkaliaktivointiin. Sopivat geopolymeerien pääraaka-aineet ovat muun muassa masuunikuona, metakaoliini, analsiimi, lentotuhka, tai poltettu kuituliete. Valitsemalla erilaiset lähtöaineet ja aktivoitumisolosuhteet voidaan vaikuttaa geopolymeerien ominaisuuksiin. Kuvassa 78 on esitetty molekyyli- ja atomitasoisen eron alumiinisilikaatin esiasteen ja amorfisen geopolymeerin välillä. Oikealla puolella on esitetty kuva raemaisesta metakaoliinigeopolymeeristä.

Geopolymeerien käyttöä testattiin useiden eri vahingollisten elementtien poistossa. Näitä elementtejä, kuten arseeni, fosfaatti, koboltti, kupari ja ammonium tavataan usein vesistöissä, joiden lähistöllä on kaivostoimintaa.



Kuva 78. Kiiteinen ja amorfiinen aluminosilikaatti, havainnekuva.

11.4 Arseenin poisto

Arseenia esiintyy pohjavedessä maailmanlaajuisesti useilla alueilla, kuten Argentiinassa, Chilessä, Meksikossa, Nepalissa, Intiassa, Taiwanissa, Vietnamin, ja Yhdysvalloissa. Myös Suomessa voi arseenin pitoisuus maaperässä olla paikoitellen hyvin korkea. Arseeni voi liueta pohjaveteen ja kulkeutua porakaivoihin. Suomessa arseenia on maaperässä eniten Pirkanmaan seudulla, ja paikoitellen myös muualla Kaakkois-, Etelä- ja Lounais-Suomessa. Kaivostoiminnan on havaittu lisäävän arseenin leviämistä. Suomessa juomaveden laatuvaatimus arseenille on alle 10 µg/l.

Hankkeen aikana testattiin useiden puhdistusmateriaalien (geopolymeerien) käyttökelpoisuutta arseenin poistamiseksi. Adsorbenteiksi valittiin masuunikuona-, metakaoliini-, kuitulietegeopolymeerit sekä rautaa sisältävistä teollisuuden sivuvirroista valmistettuja jauhemaisia adsorbentteja. Testeissä käytettiin referensseinä

rautasulfaatilla seostettua kaupallista adsorbenttia (M10) sekä vastaavasti seostettua analsiimia (ANA). Testitulokset on kuvattu taulukossa 25. Kyky poistaa arseenia vastaa kykyä muodostaa liukenemattomia rauta-arsenaatti- ja kalsiumarsenaattiyhdisteitä. Näin ollen metakaoliinigeopolymeeri itsessään ei kykene absorboimaan arseenia hyvin. Masuunikuona ei itsessään poista arseenia lainkaan, siinä missä masuunikuonan geopolymerisoitu muoto adsorboi arseenia kohtalaisen hyvin. Tätä osaltaan voi selittää myös pH:n muutos, sillä korkeampi pH edistää kalsiumarsenaatin muodostumista.

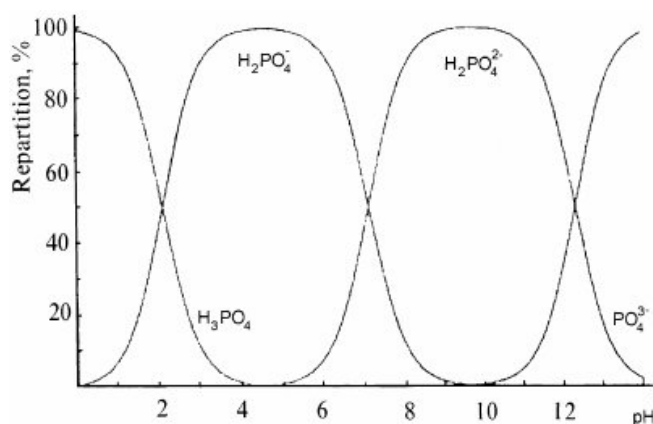
Taulukko 25. Eräiden adsorbenttien arseeninpoistotesti, arseenin alkupitoisuus 0.6 mg/L, adsorbentin annos 5 g/L, 2 h viipymäaika.

	As (mg/l) jälkeen	As poisto (mg/l)	As poisto (%)
aktiivihilli Fe ²⁺	0,5	0,1	16,67
MK-GP	0,4	0,2	33,33
FeOOH	0	0,6	100,00
Masuunikuona	0,6	0	0,00
Masuuni GP	0,3	0,3	50,00
KL-M10	0,3	0,3	50,00
FeSO ₄ + ANA	0	0,6	100,00
FeSO ₄ + M10	0	0,6	100,00

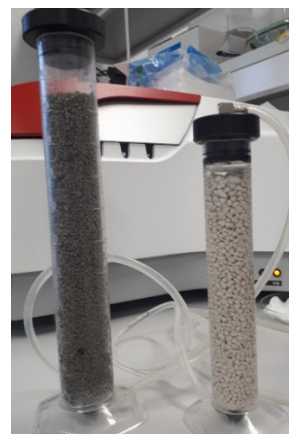
Raudalla modifioitu materiaali poistaa arseenia muodostaen samalla matalaliukoisia rauta-arsenaatteja. (Triszc, 2009, Abad-Valle, 2015) Arseeninpoistokyky riippuu raudan määrästä ja saatavuudesta adsorbentissa. Rautaoksidihydroksiidilla ("FeOOH") on suuri potentiaali toimia nopeana ja edullisena ratkaisuna As³⁺-saastumista vastaan.

11.5 Fosfaatin poisto

Fosfaatti on Suomen vesistössä yleisin biotuotantoa rajoittava tekijä (minimiravinne) ja on näin ollen tärkeässä roolissa vesistöjen rehevöitymisen kannalta. Suomessa on kaksi merkittävää fosforimineraalien esiintymää: Sokli ja Siilijärvi. Näiden avolouhoksien pumppausvedet on hyvä puhdistaa fosforista. Fosforin pääasiallinen epäorgaaninen muoto vedessä on fosfaatti, eli ortofosfaatti. Sen spesifikaatio pH:sta riippuen on esitetty kuvassa 79. Korkeassa pH:ssa fosfaatti muodostaa niukasti liukoisia yhdisteitä kalsiumin, magnesiumin, sekä raudan kanssa.



Kuva 79. Fosfaatin muoto eri pH:ssa (Pimenskaya, 2001).



Kuva 80. Masuunikuonageopolymeri (vasemmalla) ja kuituliete-geopolymeri (oikealla) kolonnitestissä.

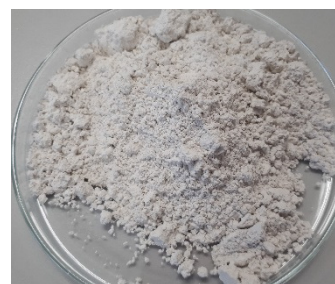
Aiemmissa tutkimuksissa (GeoMaterials ja GeoSorbents -projektit) tutkittiin lentotuhkan, vermikuliitin ja kaupallisen Palpower M10 adsorbenttia sekä hydrotalsiitin ja brusiitin kykyä toimia fosfaatin poistossa. Näissä tutkimuksissa saadun tiedon sekä kokemusten pohjalta, tässä tutkimuksessa käytettiin masuunikuona pohjaisia alkaliaktivoituja rakeita sekä kiertotaloutta tulevaa, teolliseen sivuvirtaan perustuvaa kalsiumpitoista poltettua opasakkaa (BFS-GP ja Ca FS-GP) (kuvat 80, 81a–81c).



Kuva 81a. Masuunikuona.

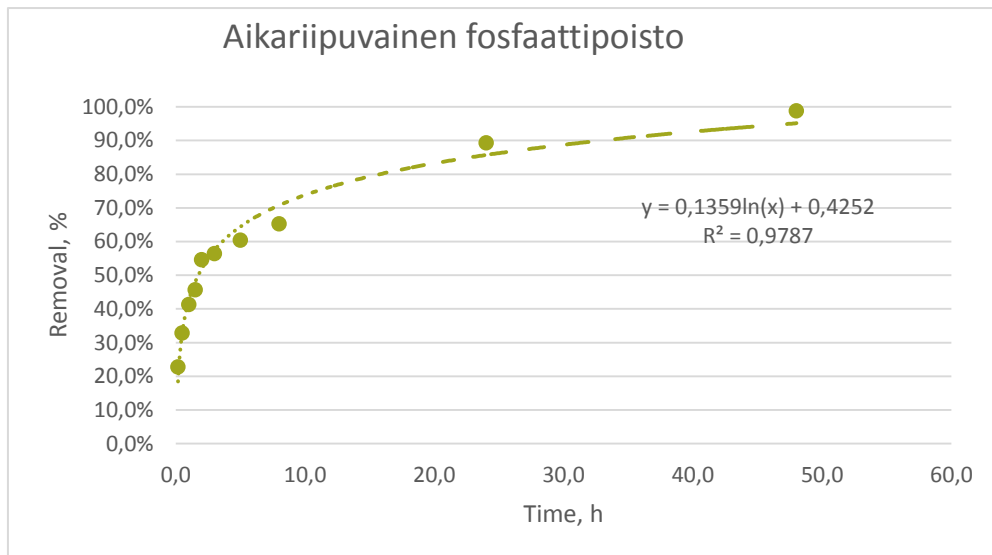


Kuva 81b Rakeistettu masuunikuona-geopolymeri.



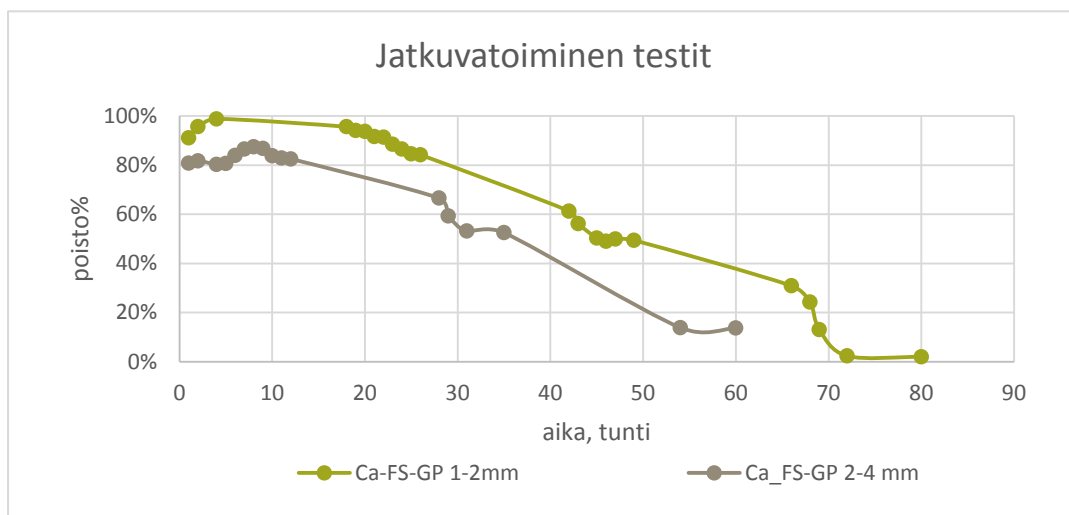
Kuva 81c. Poltettu kuituliete.

Fosfaatin poisto perustuu fosfaatin saostumiseen kalsiumfosfaattina tai hydroksiapatiitina korkeassa pH:ssa. Fosfaatin poisto kyseisellä menetelmällä on kohtalaisen hidas ja pitoisuudesta riippuva reaktio. Tasapainotilaa ei välttämättä saavutettu panoskokeissa edes 24 h jälkeen, vaan testituloksien mukaan vaadittiin jopa 50 h kestävä testisarja (kuva 82). Toisaalta kolonnikokeissa käytetty suurempi adsorbentti määrä nopeuttaa adsorptiota sekä pintasaostusta.



Kuva 82. Aikariipuvainen fosfaatin poisto, 15 mg/L alkupitoisuus ja 2 g/L Ca-FS-GP.

Fosfaatin poistoa testattiin kolonnitesteissä kahdella erilaisella raekooalla. Kuvassa 83 on esitetty tulokset pienestä, 40 g kolonnitestistä. Odotusten mukaisesti pienempien raekokojen adsorptiokyky on parempi. Tämä pitää ottaa huomioon, kun suunnitellaan raemaisten puhdistustuotteiden käyttöä pohjasedimentin stabiilointiin tai puhdistukseen.



Kuva 83. Jatkuvatoimiset kolonnitestit, Ca-FS-GP, 25 mg/L, 0.268 L/h ja 0.230 L/h.

Fosfaatinpoistorakeiden toimivuutta tutkittiin myös kahden Pyhäjärven instituutilta, Haanojalta, saadun rehevöityneen laskuojan vedellä. Veden fosfaattikonsentraatio oli näytteenottohetkellä 5,03 mg/L. Konsentraatio laski biologisen toiminnan seurauksena laboratorio-olosuhteissa tasolle 3,2 mg/L kahden viikon aikana näytteenottoon jälkeen. Näytevesi puhdistettiin 100 ml:n kolumnissa, joka sisälsi 100 g geopolymeerirakeita (2–4 mm). Huuhtelua tehtiin sekä 700 ml/h että 2400 ml/h nopeudella. Saavutetut puhdistusprosentit ylittävät 90 % hitaammalla virtausnopeudella. Vaikkakin fosfaatin adsorptio onnistui hyvin, kolumnin retentioaika on pitkä. Tämä rajoitus pitää huomioida, jos geopolymeerirakeita käytetään aktiivisena suodatusmateriaalina vedenkäsittelyssä.

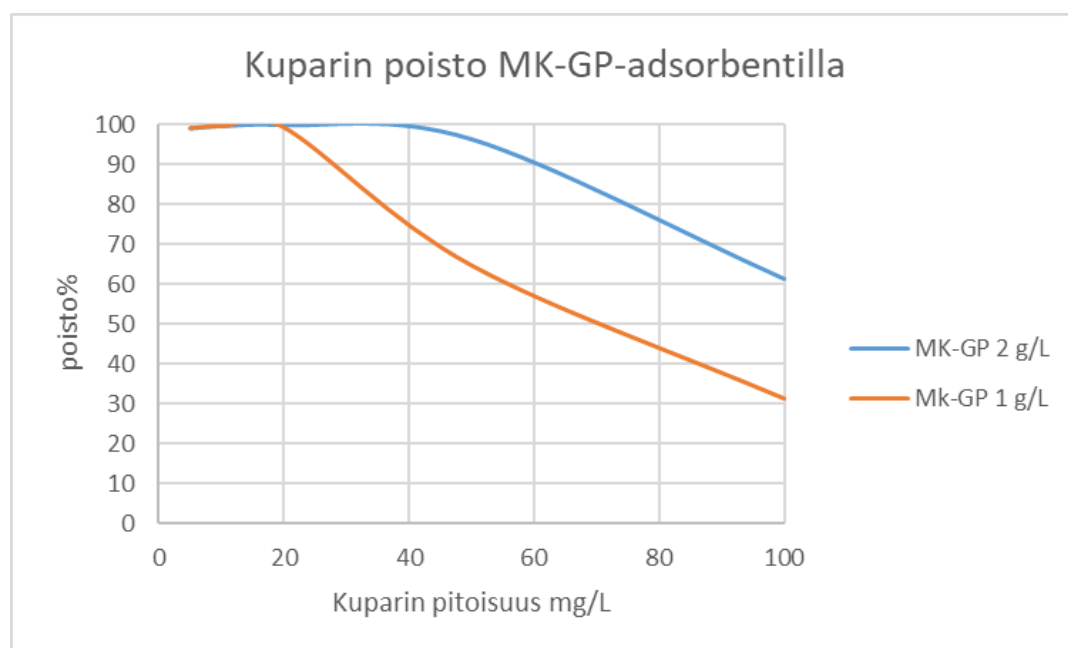
11.6 Fosfaatinpoistotestien johtopäätökset

Suoritettujen testien perusteella masuunikuona-geopolymeeria tai kalsiumpitoista opasakka-geopolymeeria voidaan käyttää fosfaatin poistamiseen rehevöityneestä vedestä tai vedestä, johon vaikuttaa fosfaattirikas kaivostoiminnan poistovesi. Regeneroituja rakeita voidaan käyttää uudelleen vähintään 10 kertaa. Adsorptiokykyisiä rakeita voidaan käyttää lievästi invasiivisessa, aktiivista suodatinmateriaalia sisältävässä teknikassa, missä vesi pumpataan läpi adsorptiomateriaalia sisältävästä kolonnista tai vaihtoehtoisesti materiaalista voitaisiin rakentaa suodattavia rakenteita tai seiniä.

11.7 Kobolttin ja kuparin poiston ja talteenoton johtopäätökset

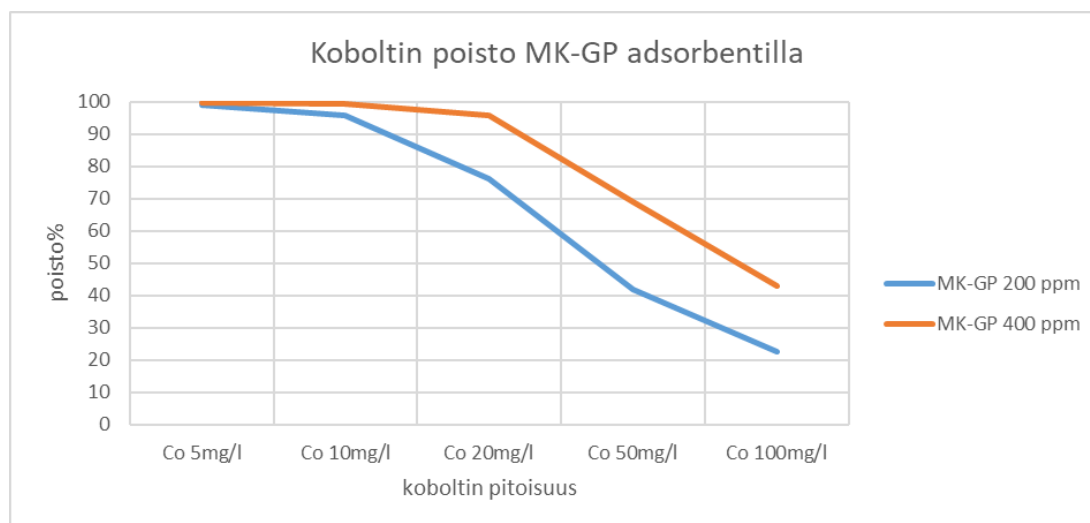
Koboltti on Suomen mineraalistrategian kannalta kriittinen alkuaine. Kobolttia tarvitaan esimerkiksi litium-koboltti akuissa, joiden markkinoiden odotetaan lähitulevaisuudessa kasvavan akkuteollisuuden ja sähköautojen vuoksi. Tämän takia kobolttin hintakehitys on ollut nouseva (26.10.2018 53 330 €/t, Infomine 2018).

Kuparin poisto ja talteenotto on aiemmin tutkittu kaupallisella M10 adsorbentilla (Takaluoma, 2018). Metallioksidipitoisella adsorbentilla kuparia voidaan uuttaa ammonium-liuoksella ja saostaa uudestaan kuparisulfidilla. Tässä tapauksessa uutto perustuu termodynaamisesti pysyvään kupari-tetraamiini-kompleksiin. Ammoniumkäsittely ei muuta adsorbentin rakennetta ja sen voi käyttää uudelleen. Metakaoliini-geopolymeerin adsorptio perustuu pitkälti ioninvaihtoon. Sen vuoksi kalliin ammoniakkin sijaan voidaan käyttää laimeaa happoa, jolloin hapon vetyioni vaihtaa paikkaa metalli-ionin kanssa ja näin ollen metalli-ioni vapautuu liuokseen.



Kuva 84. Kuparin poisto pitoisuuden funktiona.

Kuvassa 84 on kuparin poistoprosentit pitoisuuden funktiona kahdella eri adsorbentin annostuksella. Kuparin pitoisuudet kaivosten purkuvesissä ja teollisuuden poistovedessä ovat yleensä luokkaa alle 5 mg/L tai jopa alle 1 mg/L. MK-GP adsorbentin annoksessa 1 g/L siis saadaan yli 99 % kuparista sitoutumaan adsorbenttiin. Suurin adsorptiokapasiteetti kuparille on 20 g/L pitoisuudessa 18,7 mg/g.



Kuva 85: Koboltin poisto metakaoliini geopolymerillä

Taulukko 26. Koboltin poisto kaupallisilla ja geopolymeripohjaisella adsorbentilla, adsorbentin saturointi.

	Co pitoisuus g/L	rem%	GE	adsorbentin annostus
M10	0,5393	50,90131	55,91	10 g
MK-GP	0,8734	8,792815	16,84	5 g

Metakaoliini GPn ja kaupallisen M10 adsorbentin maksimisaturaatio saavutettiin sekoittamalla 1 g/L kobolttiliuosta veteen (kuva 85; taulukko 26). Tämän jälkeen metakaoliini GP:ä ja M10:ä uutettiin ammonia liuoksella sekä rikkihapolla. Ammonia uutto toimii paremmin M10 adsorbentille, kuin geopolymerille. 0.01 M rikkihappouutto vapautti lähes kaiken koboltin (Taulukko 27).

Taulukko 27. Adsorbentin regenerointi.

adsorbentti	uutto liuos	uutetun koboltin pitoisuus
1 g MKGP	200 ml ammonia (12,5 %)	3,623 mg/L
1 g MKGP	200 ml 0.01 M H ₂ SO ₄	99,68 mg/L
5 g MKGP	200 ml 0,005 M H ₂ SO ₄	103,19 mg/L
5 g MKGP	200 ml 0,01 M H ₂ SO ₄	188,37 mg/L
5 g MKGP	200 ml 0,5 M NaCl	154,04 mg/L
5 g MKGP	200 ml 1 M NaCl	147,69 mg/L
1 g M10	200 ml ammonia (12,5 %)	59,14 mg/L

Regenerointiin käytetyn happoliuoksen on tässä ratkaisussa oltava laimea, sillä jo 0.1 M H₂SO₄ hajottaa alumiinisilikaatin rakenteen, eikä näin ollen adsorbenttia voida käyttää uudelleen. Taulukossa 27 on nähtävissä myös, että 0,01 M H₂SO₄:lla saavutetaan lähes kvalitatiivinen koboltin pitoisuus. Tutkimus ja kehitystyö menetelmän suhteen on vasta aluillaan, joten ainakin adsorbentin selektiivisuuden kehittäminen vaatii vielä kovasti työtä. Koboltti adsorpoituu hyvin yli pH 3:ssa. Tätä pienemmissä pitoisuuksissa vetyionit kilpailevat koboltti-ionien kanssa ja adsorbentin rakenne hajoaa. Tämä pH-riippuvuus selittyy hyvin myös ad-

sorbentin kyvyssä regeneroitua happopesussa. Tosin happopesulla regeneroitu adsorbentti menettää adsorptiokykynsä. Toisaalta natriumliuoksella peseminen palauttaa 80 % koboltista ja näin ollen adsorbentti voidaan käyttää uudelleen hyvällä kobolttiadsorptiokyvyllä.

Tutkimuksessa testattiin myös ionien välinen kilpailukyky. Koboltin ja kuparin välistä selektiivistä adsorptiota ei suoritetuissa kokeissa havaittu, eli molemmat poistuivat puhdistuskokeissa. Raudalla on pieni vaikutus adsorptiotehokkuuteen yli 20 mg/L pitoisuuksissa. 50mg/L rautapitoisuus alentaa adsorptiota 50%. Natrium-ioneilla ei ole vaikutusta koboltti-ioni liuokseen natrium pitoisuuden ollessa alle 200mg/L. Kalsiumilla on rautaioneja voimakkaampi vaikutus ja 20mg/L kalsium -pitoisuus alentaa koboltin adsorptiota merkittävästi.

11.8 Geopolymeerikokeiden johtopäätökset

Metakaoliini-geopolymeeri adsorboi kobolttia liuoksista, joiden pH on korkeampi kuin 3. Selektiivisyyttä ei ole täysin testattu, mutta koboltilla on voimakas selektiivisyys natriumiin verrattuna. Koboltti voidaan saada takaisin käytetystä adsorbentista pesemällä se laimealla happoliuoksella tai voimakaspitoisella natriumliuoksella. Jälkimmäisessä tapauksessa adsorbentti voidaan käyttää uudelleen ilman puhdistustehokkuuden menetystä.

Uutena jatkotutkimuskohteena olisi perusteltua suorittaa metakaoliini-geopolymeereillä kolonnikokeita pilot -mittakaavaisesti. Menetelmällä on potentiaalia arvokkaan koboltin talteenottoon matalapitoisista kaivosjätevesistä kustannustehokkaasti. Talteenotto vaatisi kuitenkin uusia innovaatioita, tutkimusta ja prosessikehitystä toimivan regeneroinnin ja regenerointiliuoksen käsittelyn suhteen.

11.9 Pohjasedimentin stabilointi geopolymeerirakeiden avulla

Sedimenttien in-situ -käsittely, kuten kemiallisesti reagoimattomien materiaalien (passiivinen sulkeminen) tai adsorbenttien (aktiivinen sulkeminen) lisääminen, tarjoaa mahdollisuuden käsitellä kasvanutta haitallisten metallien aiheuttamaa kuormaa hoidettavassa vesistössä. Tässä työpaketissa testattiin geopolymeeri adsorbenttien käyttöä metallien saastuttamien sedimenttien aktiiviseen hoitoon.

11.9.1 Järvisedimentin stabilointikokeet laboratoriossa

Pyhäjärvestä (N63,7102° E25,9844°, keskisyvyys 8,9 m) ja Kivijärvestä (N63,9199° E27,9306°, keskisyvyys 6,6 m) kerättiin sedimenttinäytteenottimella näytteet laboratoriotutkimuksia varten. Pyhäjärveen on johdettu vettä Pyhäjärven kaivoksesta vuodesta 1962 lähtien. Metallien, kuten Cu, Zn ja S:n pitoisuudet järvestä ovat noin viisinkertaiset verrattuna taustatasoihin (Cu 146 mg/kg, Zn 481 mg/kg, S 0,6 %). Kivijärveen on johdettu kaivosvettä Talvivaaran kaivoksesta (sittemmin Terrafame) vuodesta 2007. Etenkin vuoden 2013 rikastushiekka-altaan onnettomuus aiheutti normaaliin nähden moninkertaiset nikkeli-, sinkki- ja S-pitoisuudet (Ni 638 mg/kg, Zn 682 mg/kg, S 3,8 %).

Metakaoliini-geopolymeeria ja masuunikuona-geopolymeeria valmistettiin rakeistamalla ja raekokojakauma seulottiin 1–4 mm kokoon. Suoritetussa kokeessa käytettyä adsorbenttia ei pesty ennen käyttöä, mistä seurasi suuri määrä residuaalia emäksisyyttä geopolymeeriabsorbentissa. Adsorbenttia annosteltiin 2,2 %, 4,4 % ja 8,7 paino-% per sedimentin tilavuus ja jätettiin 14 päiväksi reagoimaan sedimentin kanssa. Tämän jälkeen tehtiin peräkkäiset huuhtomiskokeet (Rauret ym., 1999). Tulosten mukaan Pyhäjärvestä 4,4 %:n annos BFS-GP:a sitoi sinkkiä myös hapettuvissa oloissa, mutta Kivijärven sedimentistä sinkki huuhtoutui. Nikkeli stabiloitui BFS-GP:lla Kivijärven sedimentissä S1 ja S2 -poistovaiheessa, mutta ei hapettuvassa poistossa. Laboratoriotesteissä selvisi, ettei yksikään adsorbentti sovi kaikille testatuille metalleille. Järvisedimentteissä ja stabiloimisominaisuuksissa oli myös eroja. Masuunikuona oli monikäyttöisin stabilointiaine, sillä se kykeni stabiloimaan Al, Ni, Zn, Cu ja Fe:n. On odotettavissa, että kaiken kaikkiaan vaikutus pH:n on pieni johtuen suuren vesimäärän laimentavasta vaikutuksesta. Varmuus asiaan saadaan ainoastaan laajemmissa pilottioloissa, koska laboratoriossa on vaikea saada pohjasedimentti pysymään vesistöä vastaavassa olotilassa (mm. mikrobiologia, lämpötilat, vesistön täyskierto).

11.9.2 Järvien mesokosmoskokeet

Testit suoritettiin GTK:n ja SYKE:n Kivijärvelle rakentamassa mesokosmosksessa. Vuonna 2017 mesokosmos-putkissa oli ongelmia, minkä vuoksi testit toistettiin kesällä 2018. Samalla lisättiin tutkittavia geopolymeerin määriä, sillä vuoden 2017 alustavat tulokset viittasivat liian alhaisiin geopolymeeripitoisuuksiin mesokosmosksessa (4,0 kg mesokosmosta kohti). Vuonna 2018 määrä oli 10,0 kg mesokosmosta kohti.

Vuoden 2018 syyskuussa 10,0 kg metakaoliini-geopolymeerirakeita (kokojakauma 2-4 mm) levitettiin yhteen läpimitaltaan 150 cm:n mesokosmukseen. Toiseen mesokosmukseen lisättiin 10,0 kg masuunikuona-geopolymeerirakeita (kokojakauma 2-4 mm). Sedimenteistä otettiin näytteet ennen testin aloitusta, jotta voitiin todeta niiden alkuperäinen tila, ja uudelleen geopolymeeri-käsittelyn kestänyt kaksi viikkoa. Näytteiden säilymistä ajatellen ne kuivatettiin 45 celsiusasteessa.



Kuva 86. Masuunikuona-geopolymeerin levittämistä Kivijärven mesokosmukseen syyskuussa 2018.
Kuva: Esther Takaluoma.

11.10 Kustannuslaskelma –Kivijärven kunnostus

Kivijärven pinta-ala on 187,67 ha. Esimerkilaskelmassa sekoitetaan pintasedimenttiin 5 cm:n syvyydelle 2,5 % sedimentin painosta geopolymeerirakeita. Edellä kuvatun sedimenttistabiloinnin materiaalikustannukset olisivat 435 000 €. Geopolymeerirakeita ei kuitenkaan tarvitse sekoittaa koko järven pinta-alalle, vaan ainoastaan syvänteiden kaikkein kontaminoidumpaan alueeseen, joka on noin 20 % järven pinta-alasta. Tällöin materiaalikustannukset järven kunnostamiseksi olisivat alle 90 000 €. Tämän lisäksi tulevat henkilöstö- ja venekustannukset geopolymeerirakeiden levityksestä sedimenttiin. Esimerkilaskelmassa on oletuksena, että riittävä sekoittuminen sedimentin kanssa tapahtuu rakeiden vajoamisen kautta ajan kuluessa.

Geopolymeereillä voidaan myös suodattaa vedestä harteaineita (kuten metalleja) aktiivisuodatuksella ennen metallien tai muiden komponenttien pääsemistä pohjasedimenttiin. Esim. suodatin suljetulta kaivosalueelta laskevan poistouoman tai-putken yhteydessä. Harteaineet adsorboituvat geopolymeeriin, josta ne ovat rikkaita regeneroinnin yhteydessä regenerointiliuokseen. Toimivan käsittelyn seurauksena voidaan ottaa talteen myös myyntiarvoltaan korkeita metalleja (esim. koboltti, nikkeli ja kupari).

LÄHTEET

- N. Pismenskaya, E. Laktionov, V. Nikonenko, A. El Attar, B. Auclair, G. Pourcelly, 2001, Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids, *Journal of Membrane Science*, 181, 185–197.
- J. M. Triszczyński, A. Porta, F. S. García Einschlag, 2009, Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal, *Chem. Engineering Journal*. Doi:10.1016/j.cej.2009.01.029
- P. Abad-Valle, E. Álvarez-Ayuso, A. Murciego, 2015, Evaluation of ferrihydrite as amendment to restore an arsenic-polluted mine soil, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 6778–6788.
- Koboltin viikottainen hinta, <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/cobalt/1-week/> haettu 29.10.2018
- L. R. Chevalier, D. C. McCann, (2008) Feasibility of Calcium Peroxide as an Oxygen Releasing Compound in Treatment Walls.
- A. Nykänen, H. Kontio, O. Klutas, O.-P. Penttinen, S. Kostia, J. Mikola, M. Romantschuk, 2012, Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide, *Science of the Total Environment*, 429, 317–324.
- G. Rauret, J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, P. Quevauviller, 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61.
- E. M. Takaluoma, T. Pikkariainen, K. Kempainen, 2018, Adsorption And Desorption Of Metals Onto Reusable Adsorbent. – In: Woltersdorfer, Ch.; Sartz, L.; Weber, A.; Burgess, J. & Tremblay, G.: *Mine Water – Risk to Opportunity (Vol II)*. – p. 923 – 929;

OSA III Mittaaminen ja kartoitus



12 Kustannustehokkaan sedimenttiselvitys -konseptin kehittäminen

Jari Mäkinen

12.1 Sedimenttiselvityksen ja näytteenoton suunnittelu

Kaivosympäristöihin liittyvät sedimenttiselvitykset ovat usein geokemiallisesti painottuneita, joten seuraavassa esitellään yleisohjeita tämän tyyppisen työn tekemiseen. Selvitystä suunniteltaessa määritellään ensimmäiseksi tutkimuksen näkökulma. Yksinkertaisimmillaan työ voidaan toteuttaa hakemalla olemassaolevasta aineistosta referenssidataa ja noutamalla näyte tutkittavalta alueelta samoilla menetelmillä kuten ympäristöseurannassa yleisesti tehdään (ks. esim. Ympäristöhallinnon ohjeita 2015).

Usein kuitenkin sedimenttiselvitykset kuvaavat asiaa laajemmin, kuten haitta-aineen kulkeutumista, toksisuutta jne., jolloin työ muuttuu tutkimuspainotteisemmaksi ja suunnittelun osuus korostuu. Koska kysymys on myös kustannuksista, tulisi työ mitoittaa käytettävissä olevien resurssien mukaisesti. Joissakin tapauksissa on järkevää suunnitella työ kaksi- tai kolmivaiheiseksi, jolloin edellisen vaiheen tuloksia käytetään jatkotoimenpiteiden valmistelemissa.

Kokonaisuuden kannalta merkittävin tekijä on näytteenottopisteiden ja niistä otettavien osanäytteiden määrä, laatuvaatimukset ja sijainti. Mikäli kysymyksessä on nykytilan selvitys, voidaan järvestä tai järvistä ottaa minimissään vain yksi 2 cm:n paksuinen pintasedimenttinäyte akkumulaatioalueelta. Keskimääräisen akkumulaationopeuden mukaan 2 cm:n kerros edustaa n. 10 vuoden kertymää (Mäkinen 2019a). 2 cm:n näyte on siinä mielessä suositeltava, että sedimentin pintaosan redox-kertymien vaikutus vähenee verrattuna 1 cm:n näytteeseen (Kauppila 2006).

Nykytilan selvityksissä on joskus kysymys kuormituksen määrän arvioinnista, jolloin referenssinäytettä käytetään vertailuparina. Mikäli aiempaa aineistoa ei ole käytettävissä, voidaan referenssinäyte ottaa ylävirran puoleiselta tai viereiseltä vesistöltä koska näin voidaan mitoittaa resentin taustakuormituksen osuus tutkimuskohteessa. On kuitenkin varmistettava, että vesistöä kuormittavalta alueelta ei ole kulkeutunut pölylaskeumaa referenssijärveen eikä siihen ole kohdistunut muuta poikkeavaa kuormitusta.

Toinen mahdollisuus on verrata pintasedimentin koostumusta syvemmillä olevaan ainekseen, ja tällöin tuloksia suhteutetaan referenssi- tai luonnontilaiseen tasoon. Biologisten näytteiden osalta tämä on suositeltavaa. Täysin luonnontilainen pitoisuustaso saattaa esim. lyijyn osalta olla jopa 2-3 metrin syvyydessä johtuen historiallisena aikana ilmaperäisesti järviin kertyneistä päästöistä. Kuitenkin teollistunutta aikakautta edeltävä referenssitaso sijaitsee vallitsevalla akkumulaationopeudella n. 20–30 cm syvyydessä (vrt. Bindler ym. 2011). Teollista aikakautta edeltävän tason varmistaminen voi karkeasti tapahtua Pb-pitoisuuden perusteella. Syvyysvälillä 20–30 cm on 95 % näytteissä Pb-pitoisuus <37 mg/kg (Pajunen 2004, Mäkinen 2016). Mikäli ollaan kiinnostuneita viimeisen n. 30 vuoden aikajaksosta, voidaan sedimenttien ajoitus tehdä kustannustehokkaasti ¹³⁷Cs-määrittelyillä. Samalla sedimenttiprofiiliin ¹³⁷Cs-sarjan muodosta voi päätellä uudelleenkerrostumisen voimakkuutta.

Mikäli vesistössä on olemassa vedenlaadun seurantapisteitä, voidaan näitä käyttää apuna näytteenoton kohdentamisessa. Lisäksi jos kohteessa on erikseen määritelty kuormituslähteen alapuolinen sekoittumisvyöhyke (Kangas 2018), pitäisi ainakin yksi näyte sijoittaa tälle alueelle. Jos edelleen halutaan selvittää aineiden kulkeutumista, voidaan pisteet sijoittaa esim. niin, että perättäinen näytteenottoetäisyys kaksinkertaistuu alavirran suuntaan. Vesistön koosta ja virtaaman määrästä riippuen pisteiden keskinäiset etäisyydet voivat olla

hyvin erilaisia, koska virtaama määrää kuormittavien aineiden laimenemisnopeuden. Mikäli kysymyksessä on hajakuormitukseen liittyvä nykytilaselvitys, voi näytteenottopisteiden sijainti olla hajautetumpi.

Koska syvänteisiin tapahtuvaan fokuoimiseen tai pistekuormituksen etenemiseen liittyy geokemiallista segregatiota, voivat joidenkin alkuaineiden pitoisuudet olla hyvinkin suuria syvänteissä, eikä tietoa voi yleistää suoraan koko järven alueelle (Mäkinen 2019, Kuva 9). Koko järveä kattavaan aineistoon tarvitaan siten useampi näyte ja tämä voidaan suorittaa 5–10 näytepisteen perusteella (Engström ym. 1994, Rippey ym. 2008), mutta tällöinkin on huomioitava mm. altaan morfologia. Yleissääntönä voidaan sanoa, että avoimessa altaassa tuulten aiheuttamat pohjavirtaukset levittävät pistekuormitusta tehokkaasti koko järven alueelle, mutta toisaalta virtaukset lisäävät pohjadynamiikkaan liittyvää aineiden segregatiota. Rikkonaisessa altaassa tilanne on päinvastainen. Myös jokien suistoalueilla sedimentin laatu vaihtelee voimakkaaimmin. Mutkittilevassa jokiuomassa puolestaan akkumulaatio mahdollistuu parhaiten sisäkaarten puolella.

Kaikuluotauslaitteiston käyttö on yleistynyt viime aikoina, joten luotaamalla voidaan saada kustannustehokkaasti selville altaan sedimentaatioalueet. Mikäli kysymyksessä on useiden näytteenottopisteiden selvitys, tulisi kaikuluotaus sisällyttää näytteenoton suunnitteluvaiheeseen.

Ajallista monitorointia varten täytyy valita näytteenottovälit. EU-suositusten mukaan ajallinen näytteenotto-tiheys on suuren akkumulaatioalueen alueilla 1–3 vuotta ja alhaisen akkumulaatioalueen omaavilla järvillä 6 vuotta (European Commission 2009, 2010). Näytteenottotiheys voi kuitenkin vaihdella tapauskohtaisesti. Näytteenotto pitäisi suorittaa samana vuodenaikana, jotta vesistön ja pintasedimenttien vuodenaikainen koostumusvaihtelu olisi minimoitu.

Ympäristövaikutusten arviointiselvitykset (YVA) ovat laaja-alaisimpia vesistöjä koskevia selvityksiä, joissa pyritään huomioimaan mahdollisimman kattavasti toiminnan aiheuttama kuormitus alapuolisiin vesistöihin. Tausta-aineistoa käyttämällä kuvataan kohde monipuolisesti ja sitä tulisi käyttää sedimenttinäytteenoton ohjaamisesta aina tulosten tulkintaan saakka – mikäli se sellaiseen soveltuu.

Kaivosten alapuoleisia vesistöjä koskevat tutkimukset ovat erityislaatuista, koska vesistöt sijoittuvat alueille, missä maa- ja kallioperässä on luontaisesti korkeita pitoisuuksia. Toisaalta kaivostoiminta vaikuttaa myös paikallisiin vesitaseisiin merkittävästi, koska vedenhallinta ulottuu kaivosalueilla aina pohjavesiin saakka. Siksi tällaisissa kohteissa on perusteltua varata mahdollisuus kohdekohtaisten taustapitoisuusarvojen määrittämiseen ja käyttämiseen.

Toimivien tai vanhojen kaivosten alapuoleiset pienvesistöt ovat kaivoskuormituksen vuoksi usein myös meromiktisiä ja voimakkaasti metallikuormitteisia. Tällöin – ja myös muissakin tapauksissa – voidaan riskinarviointia suorittaa muillakin kuin kiintoaineksen pitoisuuksiin pohjautuvilla menetelmillä (Kauppila ym. 2017, Leppänen ym. 2017, Väänänen, 2017, Wallin 2018)

Tällä hetkellä on saatavilla teoreettista tietoa ja eri tarkoituksiin soveltuvia ohjelmistoja, joilla voidaan mallintaa vedessä olevan kuormituksen kulkeutumista altaassa ja reittivesistöissä. Jos kysymyksessä on esim. järvaltaan sedimentaation kuvaus, voidaan ohjelmistojen avulla laatia alustava suunnitelma sedimenttinäytteenottoa varten. Lisäksi jos aineistoja kerätään mallinnusohjelmien käyttöä varten, tulisi näytteenotto, näyttekäsittely ja geokemialliset muuttujat valita ohjelmiston tarvitseman tiedon mukaan.

Suuri osa Suomen malmeista on sulfidisia esiintymiä, joten rikin (sulfaatti) vaikutusta sedimentin laatuun tulisi jossakin määrin arvioida. Rikkihän vaikuttaa sedimentin ja veden redox-tasapainoon ja se sitoo erityisesti rautaa (Fe), joka puolestaan vaikuttaa mm. arseenin (As) ja fosforin (P) pidättymiseen. Mikäli rikin kuormituslisäys on suuri, saattaa se raudan sitoutumisen kautta vapauttaa sedimentistä alusveteen As ja P, jolloin mm. vesistön rehevöityminen lisääntyy.

Sedimenttinäytteenoton suunnittelusta, geokemiallisista ominaisuuksista ja laboratoriomenetelmistä EU:n alueella tarkemmin: Swedish Environmental Protection Agency (2000a), European Commission (2010).

Sedimenttien ruoppausta varten laaditussa oppaassa on kuvattu mm. metallipitoisuuksien normeeraaminen (Ympäristöhallinnon ohjeita 2015). Muualla käytettyjä oppaita kontaminoituneiden sedimenttien selvityksiin ovat mm. Swedish Environmental Protection Agency (2002) ja EPA (2005).

12.2 Tausta-aineiston keräys

Järvisedimenttitutkimus tulisi perustua näkemykseen valuma-alue ja kerrostumisallas -systeemistä, jolloin jo suunnitteluvaiheessa selvittäisiin mahdollisimman laajasti sedimentin laatuun vaikuttavia luontaisia ja ihmistoiminnasta aiheutuvia tekijöitä. Yleensä kaikista Suomen vesistökohteista on olemassa jonkinlaista taustatietoa ja kerättävän aineiston laajuus vaihtelee tutkimussuunnitelman laajuudesta ja näkökulmasta riippuen. Myös olemassaolevan tiedon laatu ja soveltuvuus vaihtelee, joten tiedon käyttämistä tausta-aineistona on harkittava tapauskohtaisesti. Kuitenkin vähimmäisvaatimuksena olisi, että käydään läpi joitakin vesistöön liittyviä taustatietoja, joita mahdollisesti voidaan käyttää apuna eri työvaiheissa.

Kaivosten alapuoleisissa vesistöselvityksissä tulisi kiinnittää huomio maa- ja kallioperän koostumukseen ja geokemiallisiin erityispiirteisiin. Perustietoa maaperän koostumuksesta on saatavilla mm. moreenin geokemiallisessa atlaksesta ja purovesikartoituksen tietoja voidaan käyttää veden ja kiintoaineksen koostumuksen yleispiirteiden hahmottamisessa (Koljonen 1992, Lahermo ym. 1996).

12.3 Sedimenttinäytteenotto

Sedimenttinäytteenotto on tietystä mielessä selvityksen kriittisimpiä vaiheita, sillä siihen sisältyy eniten virhelähteitä. Mikäli työ tapahtuu putkinäytteenottimilla standardien mukaan, saadaan yleensä hyvälaatuinen näyte tai näytesarja. Tärkeintä kuitenkin on, että näyte otetaan akkumulaatioalueelta, jossa kiintoaineksen kertyminen on ollut häiriintymätöntä. Yleensä akkumulaatio on voimakkainta järven syvimmissä kohdissa, ja fokusoimisesta johtuen pitoisuudet ovat korkeimpia tällaisissa kohdissa. Viime vuosina on kaikuluotauslaitteiden käyttö yleistynyt, joten mahdollisuuksien mukaan niitä tulisi hyödyntää näytteenoton tarkentamisessa. Virtavesissä pohjan laadun vaihtelu on huomattavasti voimakkaampaa kuin järvissä, joten näissä tapauksissa sedimentin edustavuuteen tulisi kiinnittää erityistä huomiota.

Kentällä häiriintymätön, järven syvänteestä otettu näyte on yleensä varsin löysää ja siinä on silminnähden erotettavissa ainakin jonkinlaista kerroksellisuutta. Yleinen piirre Suomen suurissa järvissä on, että sedimentti vaihtuu alhaalta päin n. 50 cm matkalla vaaleansävyisestä tummemmaksi kohti pintaa, johtuen teollistuneen aikakauden piste- ja ilmaperäisestä kuormituksesta ja mahdollisesta sedimentin hapetustilan huononemisesta (Mäkinen 2019a). Pienissä, runsaasti humusta sisältävissä järvissä sedimentti on erittäin tummaa ja väri vaihtelu on vähäisempää. Savikkoalueilla, missä maanmuokkaus on ollut tehokasta, muuttuu sedimenttisarja puolestaan tummemmasta vaaleammaksi n. 50 cm yläpuolella, koska aikoinaan luonnontilaiselta valuma-alueelta tullut sedimenttiaines on sisältänyt suhteellisesti runsaasti humusta mutta maanmuokkauksesta johtuen minerogeenisen aineksen osuus on myöhemmin kasvanut. Kuitenkin voimakas pistekuormitus on voinut aiheuttaa merkittäviä silmämääräisiä muutoksia sedimenttisarjan pintaosissa. Mikäli liejuhorisontin alaosassa esiintyy rauta-mangaaninoduleja sisältävä kerros ja sen alapuolella vähemmän orgaanista ainesta sisältävää sedimenttiä, on kysymyksessä vanha eroosioalue, joka on muuttunut vasta äskettäin akkumulaatioalueeksi.

Välittömästi noston jälkeen tulisi näyte kuvata ja tehdä silmämääräinen kuvaus sedimentin laadusta. Sedimentin värin määrittämisessä voidaan käyttää Munsell® värikarttaa. Mikäli näyte poikkeaa voimakkaasti oletetusta, olisi varattava mahdollisuus siirtää näytteenottoa paikkaa laadun varmistamiseksi. Saarelainen (2019) on laatinut ohjeen sedimentin koostumuksen aistinvaraiseen määrittämiseen.

Hyvän käytännön mukaista on ottaa joitakin replikaattinäytteitä, koska ylimääräisen näytteen kerääminen on kokonaiskustannuksiin nähden edullista. Kahden samanlaisen sarjan analyysijä vertaamalla voidaan arvioida kokonaisvirheen suuruutta. Mikäli materiaalia on paljon, 10 % näytteistä tulisi olla kaksoiskappaleet. Jos selvityksessä on näytemateriaalia runsaasti, voidaan useamman näytteen sarjasta tehdä esivalintaa helppokäyttöisillä semikvantitatiivisilla kenttämittausten menetelmillä (esim. käsi-XRF, Mäkinen 2019b). Joskus profiilimuotoisia näytteitä halutaan yhdistää, jolloin vaarana on eri tavalla kontaminoituneiden kerrosten sekaantuminen. Tällöin pitäisi yhdistettävät näytesarjat kuvata ja suorittaa yhdistäminen vasta sen jälkeen. Jos mahdollista, jonkinlaisella esivaiheen mittauksella voi tarkentaa yhdistämistä.

Yksinkertaisimmillaan näyte otetaan sedimentin pintaosasta ja yleisesti käytetty pintaosan näytepaksuus on 2 cm, joka normaalitapauksessa edustaa n. 10 vuoden kertymää. Jos referenssinäytteeksi halutaan samalta pisteeltä teollistunutta aikakautta edeltävä näyte, otetaan näyte myös syvemmältä sedimentistä. Normaalilla akkumulaationopeudella syvyydeksi riittää 25–30 cm, mutta korkean akkumulaationopeuden alueilla luonnontilaisen näytteen syvyys on suurempi. Tällaista ns. ennen-jälkeen näytteenottostrategiaa käytettäessä, tulisi referenssinäytteen soveltuvuutta arvioida jollakin tasolla. Korkean akkumulaatioalueen alueellahan 1970- 1980-lukujen ilmaperäisten päästöjen aiheuttamat pitoisuudet ovat huipussaan vielä 30–40 cm syvyydessä. Joskus pelkällä silmämääräisellä arviolla voidaan tehdä valinta luonnontilaisen referenssinäytteen syvyydestä.

Mikäli pisteestä tehdään vertikaalinen näytteenottoprofiili, tulee tulosten tulkinnassa huomioida sedimentin pintaosassa tapahtuva aineiden mobilisaatio, joka nostaa erityisesti pintaosan Fe ja Mn-pitoisuuksia. Samalla on mahdollista, että myös muita alkuaineita rikastuu pintaan.

Joissakin tapauksissa sedimentistä halutaan selvittää helposti liukenevien alkuaineiden osuutta suhteessa väkevällä happouutolla saatuihin pitoisuuksiin. Tällöin sedimenttinäyte tulisi pakata hapettomaan tilaan, jotta hapettuminen ei muuttaisi alkuaineiden sidoksia. Sama pätee myös huokosvesinäytteen ottamiseen laboratorioissa. Luotettavimman tuloksen saamiseksi huokosvesinäyte pitäisi kerätä maastossa välittömästi näytteenoton jälkeen.

Näytteenoton yhteydessä voidaan tehdä myös kenttämittauksia: pH, redox ja sähkönjohtavuus. Jos mittaukset tehdään suoraan näyteputkesta, näyte sekoittuu, eikä sitä enää voida käyttää varsinaiseen analyysiin. Toinen vaihtoehto on tehdä mittaukset pussiin jaotelluista osanäytteistä. Näytteenottovaiheessa tulisi merkitä myös näytteenottoajankohda, jotta tuloksista voidaan arvioida mahdollinen vuodenajan vaikutus pintasedimentin laatuun. Vuodenaikaisvaihtelun osuus sedimentin koostumukseen on vähäistä jos näyte otetaan yli 10 cm syvyydestä. Sedimenttinäytteenottoa ja standardeja on kuvattu tarkemmin esim.: Cavanagh ym. (1994); EPA (2001); ISO 5667-13 (2011); ISO 5667-12 (2017).

12.4 Sedimenttinäytteenottimista ja niiden käytöstä

Sedimenttinäytteenottimet voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: putkimaiset ja kahmarinäytteenottimet. Putkimaisilla ottimilla voidaan ottaa sedimentistä häiriintymätön pystysuuntainen näyte ja jakaa se eripituisiin osiin. Kajak-tyyppisessä näytteenottimessa on yhtenäinen 50 cm mittainen putki, jolla otetaan näyte sedimentin pintaosasta. Jako vertikaalisuuntaisiin pienempiin osiin tapahtuu ulostyöntäjällä, minkä vuoksi näyte voidaan siivuttaa jopa alle 1 cm osiin. Limnos-tyyppisessä näytteenottimessa on 60 kpl yhden cm:n mittaisia renkaita, minkä vuoksi yhden näytteen minimikoko on 1 cm.

Yleensä alusvesinäyte otetaan noin 1 m pohjan yläpuolelta, mutta välittömästi sedimentin yläpuoleinen alusvesinäyte voidaan ottaa Kajak-tyyppisellä näytteenottimella, jossa mäntä lukkiutuu näytteenotossa putken yläpäähän. Tällöin sedimentin pintaosa ja välittömästi sen yläpuolella oleva vesi edustavat muuttumatonta sedimentin rajapintaa. Limnos-tyyppisessä näytteenottimessa näytteenottimen yläosa jää avoimeksi, jolloin sedimentin yläpuolella oleva vesi vaihtuu kun näyte nostetaan pinnalle.

Putkinäytteenotossa on kuitenkin huomioitava, että sedimenttiin painuvan putken seinämäkitka siirtää ainesta putken reunoilla alaspäin, jolloin esim. kontaminoituneen kerroksen ainesta siirtyy alemmaksi. Suurin geokemiallinen näytteenottotarkkuus saavutetaan eliminoimalla näytteen reunaosa tai ottamalla näyte putken keskiosasta (Pajunen ym. 2000). On myös huomioitava, että sedimentin koheesion lisääntyessä sedimentissä alaspäin, tapahtuu seinämäkitkan vuoksi näytteenottimen edessä sedimentin kokoonpuristumista ja ohivirtausta, koska näyte ei virtaa riittävän helposti putken sisään. Muutamien kenttäkokeiden perusteella kokoonpuristuminen 60 mm läpimittaisessa muoviputkessa on 1 m:n matkalla n. 10 %. Kokoonpuristumista ei tapahdu kun näyte otetaan Kullenberg-tyyppisellä mäntänäytteenottimella, jossa mäntä aiheuttaa putkeen imun. Mikäli sedimentissä esiintyy riittävän suuren koheesion omaava välikerros, voi myös Kullenberg-tyyppisessä putkinäytteenotossa tapahtua kerrosten häiriintymistä keskellä sedimenttisarjaa. Venäläisessä kairatyypissä vertikaalisuuntainen näytteen sekoittuminen on vähäistä, koska näyte leikkautuu sivuttain. Täysin häiriintymätön näyte sedimentin pintaosasta voidaan ottaa vain jääsormi-tyyppisellä näytteenottimella.

Kun yli 1 m mittaisen putkinäytteen yläosa nostetaan pinnan yläpuolelle, voidaan putken yläosa sulkea pysyasennossa tulpalla, jolloin saadaan häiriintymätön näyte koko putken pituudelta. Putki voidaan sulkemisen jälkeen kuljettaa vaaka-asennossa sisätiloissa tapahtuvaan näytteen jaotteluun.

Limnos- ja Kajak-tyyppisissä näytteenottimissa painot sijoittuvat putken yläosaan, minkä vuoksi näytteenotin pyrkii kallistumaan upotessaan sedimenttiin. Tätä voidaan välttää pitämällä nostonaru riittävän kireällä ja laskemalla näytteenotin hitaasti sedimenttiin. Jäältä otettaessa näytteenotto on tässä suhteessa turvalisinta. Kallistumista ja vetisen pintasedimentin liikkumista on vältettävä myös kun näytteenotin nostetaan pinnalle näytteen keräämistä varten.

Kun näyte otetaan kahmari -näytteenottimilla, häiriintyy sedimentin erittäin vesipitoinen osa näytteenottimen edellä kulkevasta virtausaallost. Ominaista on myös, että osa pintaosan löysimmästä aineksestä vuotaa pois nostovaiheessa. Kahmarinäytteet soveltuvat parhaiten suhteellisten kovien sedimenttien pintanäytteenottoon tai suurikokoisten liejunäytteiden keräämiseen. Liejujen ja hyvin vesipitoisten sedimenttien näytteenotossa on huomioitava, että mitä raskaampi näytteenotin on, sitä syvemmälle se tunkeutuu pehmeään sedimenttiin. Tarkemmin sedimenttinäytteenottimista ja -standardeista voi lukea esimerkiksi: Mudroch & MacKnight (1994); ISO_5667_12 (2017).

12.5 Metallien pitoisuustason arviointi Suomen pintasedimenteissä

Yleisesti käytössä oleva tapa pintasedimentin laadun arvioimiseksi on verrata koostumusta taustapitoisuuksiin. Taustapitoisuudet voivat koskea koko maata tai taustan tasot on jaettu eri alueisiin (Esim. Swedish Environmental Protection Agency, 2000a). On kuitenkin korostettava, että tausta-arvoin suhteutettuja metallien pitoisuustasoja ei voida sellaisenaan käyttää toksisuuden tms. ominaisuuden määrittämiseen.

Seuraavassa esitetään pitoisuustasot arvioitavaksi jakamalla sedimentin pintaosan metallipitoisuus luonnontilaisen aineksen taustapitoisuudella. Taustapitoisuudet vaihtelevat kuitenkin alueellisesti ja järven koon mukaan, joten taulukossa (geodata@gtk.fi) on esitetty 129 järviakohtaisesti luontaiset metallipitoisuudet ulottuen koko Suomen alueelle (Pajunen 2004). Aineisto on kerätty pääosin v. 1999–2003 ja se kattaa mm. kaikki Suomen suurimmat järvet. Aineiston perusteella laadittiin poikkeamatasot 1–4, ja metallikohtaiset poikkeamat suhteessa taustapitoisuuteen on esitetty Liitteen 8 taulukossa 1. Luokassa 1 ei ole poikkeamaa suhteessa taustapitoisuuteen; luokassa 2 on vähäinen poikkeama ja pintasedimentin metallipitoisuus on 1–2-kertainen suhteessa taustapitoisuuteen; luokassa 3 on kohtalainen poikkeama ja pintasedimentin pitoisuustaso on 2–3-kertainen suhteessa taustapitoisuuteen ja luokassa 4 on suuri poikkeama ja pintasedimentin pitoisuus on >3-kertainen suhteessa taustapitoisuuteen. Liitteen 8 taulukko 1 on laadittu siten, että n. 95 % havainnoista sijoittuu luokkiin 1–3.

Taulukoissa olevat sedimentin pintaosan pitoisuudet edustavat 1900-luvun lopulla ja 2000-luvun alussa kertynyttä ainesta, joten aikaa myöten tilanne todennäköisesti muuttuu, koska päästöjen vähentäminen heijastuu parhailtaan kerrostuvassa aineksessa pienempinä metallipitoisuuksina. Tulevaisuutta ajatellen esitetyt pinta-kerroksen keskiarvopitoisuudet olisivat siten normaalia suurempia. Toinen vaihtoehto on, että haetaan taustapitoisuus mahdollisimman lähellä olevasta järvestä, joka on esitetty taulukossa (geodata@gtk.fi) tai sitten on mahdollista valita taustapitoisuudet Liitteen 8 taulukosta 2 järven koon mukaan: 1) pienet järvet, 2) keskikokoiset järvet ja 3) suuret järvet. As, Cd ja Pb-pitoisuudet on esitetty vain keskiarvoina.

Erityistä huomiota tulisi kiinnittää malmipotentialisilla alueilla olevien pienjärvien taustapitoisuuden selvittämiseen, koska näissä tapauksissa pitoisuusvaihtelut voivat olla suuria. Cd osalta on huomattava, että mustaliuskealueella ja sulfidimalmeja lähellä olevissa pienissä humuspitoisissa järvissä luontaiset pitoisuudet voivat olla hyvinkin korkeita. Suuremmissa järvissä on paikallisen mineralisaation vaikutus vähäisempi sedimentin koostumukseen. Paras vaihtoehto kaikissa tapauksissa on määrittää taustapitoisuus tutkittavasta järvestä.

Sedimenttien kelpoisuutta voidaan arvioida myös normeeraamalla koostumus suhteessa standardisedimenttiin (Ympäristöhallinnon ohjeita 2015). Normeeratut raja-arvot ovat Taso I ja Taso II. Normeerattujen metallipitoisuuksien laskemiseen tarvitaan savespitoisuus ja LOI-arvo (Liite 8, kuva 6). Mikäli savespitoisuutta ei ole voidaan se arvioida sedimentin Al-pitoisuudesta esitettyjen kaavojen mukaan (Mäkinen 2019a)

Suomen keskimääräiset luontaiset ja pintasedimentin normeeratut metallien jakaumat on esitetty Liitteen 8 kuvissa 1–5. Samaa aineistoa käytettiin Liitteen 8 Taulukon 2 jakaumia laadittaessa. Kaikista näytteistä oli tyyppihappouutolla määritetyt metallipitoisuudet ja C-pitoisuudet, joten LOI-arvot laskettiin C-pitoisuudesta Pajusen (2004) määrittämällä kaavoilla. Kuitenkin savespitoisuus on mitattu vain osasta näytteitä, minkä vuoksi savespitoisuus laskettiin Al-pitoisuuden perusteella. Tulosten mukaan Suomen järvien luontaiset normalisoidut Cr, Cu, Ni ja Zn-pitoisuudet ovat keskimäärin 25 mg/kg, 12 mg/kg, 10 mg/kg ja 64 mg/kg. Pitoisuudet ovat siten hieman pienempiä kuin alkuperäiset pitoisuudet (Liite 8 taulukko 1). Liitteen 8 kuvien 1–5 mukaan luontaiset normalisoidut Cr, Cu ja Ni-pitoisuudet voivat ylittää Tason I. Myös luontainen Zn-pitoisuus on enimmillään lähellä Tasoa I. Tällaisia kohteita ovat suuria metallipitoisuuksia sisältävien alueiden lähistöllä olevat pienjärvet (< 10 km²). Taso II ylittyy luontaisesti kahdessa tapauksessa, joista toinen sijaitsee kaivoksen läheisyydessä (Pieni Petkellampi). Luontaiset Pb-pitoisuudet sen sijaan ovat yleensä selvästi pienempiä kuin Taso I.

Mikäli LOI-arvoa ei ole määritetty niin sitä voidaan arvioida sedimentin kuiva-ainesprosentin mukaan (DM-%: kuivatun näytteen prosenttiosuus näytteen märkäpainosta). Voimakkaasti yleistäen voidaan päätellä, että kun DM-% on yli 20 %, on LOI pienissä järvissä < 15 % ja suurissa järvissä < 10 % (Liite 8, kuvat 6a, 6b). Lisäksi suurissa (> 10 km²) järvissä LOI:n 95:n prosenttipisteen arvo on 22.9 %. Sedimentin kemiallisessa normalisoinnissa kaavaan sijoitettava LOI-pitoisuus on suurimmillaan 30 %. Koska pienissä järvissä usein LOI on n. 42 %, saatiin kaavalla näissä tapauksissa n. 10 % suurempia Cu, Pb ja Zn-pitoisuuksia, jos verrataan alkuperäisillä LOI-arvoilla laskettuihin arvoihin. LOI-pitoisuuden vakiointi ei vaikuta Cr ja Ni-pitoisuuksien laskentaan, koska näissä tapauksissa LOI-arvon kertoimena (c) on 0.

$$C_{korj} = C \times \frac{a + b \times 25 + c \times 10}{a + b \times \text{savi} + c \times \text{org. aines}}$$

Kuva 87. Metallien ja puolimetallien pitoisuudet korjataan standardisedimentin pitoisuuksiksi yllä olevan kaavan mukaisesti. C_{korj} = pitoisuus (kuiva-aineessa) standardisedimentissä; C = mitattu pitoisuus (kuiva-aineessa); savi = mitattu saven (< 2 µm) osuus prosenttina kuivapainosta; org. aines = mitattu orgaanisen aineksen osuus prosentteina kuivapainosta. Kaavassa orgaanisen aineksen osuus voi olla korkeintaan 30 %. Orgaaninen aines tarkoittaa hehkutushäviönä (550 °C, 2 h) saatua arvoa (Ympäristöhallinnon ohjeita 2015).

LÄHTEET

- Bindler, R., Rydberg, J. & Renberg, I. 2011. Establishing natural sediment reference conditions for metals and the legacy of long-range and local pollution on lakes in Europe. *J. Paleolimnology* 2011, 519 – 531.
- Cavanagh, N., Nordin, R.N., Swain, L.G. & Pommen, L.W. 1994. Lake and Stream Bottom Sediment Sampling Manual. BC ministry of environment, lands and parks. Water Quality Branch.
- Engstrom D.R., Swain E.B., Henning T.A., Brigham M.E. & Brezonik P.L. (1994) Atmospheric mercury deposition to lakes and watersheds: a quantitative reconstruction from multiple sediment cores. In: Baker LA (ed) Environmental chemistry of lakes and reservoirs. American Chemical Society, Washington, D.C., pp 33–66
- European Commission 2009. Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC). 2009. Guidance Document No. 19. Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive. Technical Report – 2009 – 025.
- European Commission 2010. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 25. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive, Technical Report 2010.3991. ISBN 978-92-79- 16224-4
- EPA, 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. Office of Science & Technology Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460.
- EPA, 2005. Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites. U.S.EPA
- ISO 5667-13, 2011. Water quality – Sampling – Part 13. Guidance on sampling of sludges. International Standard ISO 5667 13.
- ISO 5667-12, 2017. Water quality - Sampling - Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments from rivers, lakes and estuarine areas. International Standard ISO 5667 12.
- Itkonen, A. 2013a. Itä-Suomen järvisedimenttien haitta-ainekartoitus. FCG, Suunnittelu ja Tekniikka. Etelä-Savon Elinkeino-, Liikenne- ja Ympäristökeskus, Pohjois-Savon Elinkeino-, Liikenne- ja Ympäristökeskus, Pohjois-Karjalan Elinkeino-, Liikenne- ja Ympäristökeskus. Tutkimusraportti 88 s.
- Jaakkonen, S. 2011. Sisävesien pilaantuneet sedimentit. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11, 2011. Suomen Ympäristökeskus 49 s.
- Kangas, A. 2018. Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen. Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Ympäristöministeriön raportteja 19, 2018. 169 s.
- Koljonen, T. 1992. The Geochemical Atlas of Finland. Part 2: Till. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. & Salminen, R. 1996. Suomen Geokemian Atlas. osa 3: Ympäristökemia – purovedet ja – sedimentit. Geological tutkimuskeskus 1996.
- Mudroch A. & MacKnight S.D. 1994. Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling. Lewis publishers. 236 p.
- Mäkinen J. (2019a). Katsaus Suomen järvisedimenttien geokemialliseen koostumukseen. Julkaisussa KaiHali-hankkeen taustaraportti. Suomen ympäristökeskus 2019. Saatavilla: www.syke.fi/hankkeet/kaihali
- Mäkinen J. (2019b). Käsikäyttöisen XRF-kenttäanalysaattorin soveltuvuus järvisedimenttien koostumusmäärittelyyn. Julkaisussa KaiHali-hankkeen taustaraportti. Suomen ympäristökeskus 2019. Saatavilla: www.syke.fi/hankkeet/kaihali
- Pajunen, H., Hämäläinen, L., Kankainen, T., Korpijaakko, M., Kortelainen, P., Lehto, O., Saarinen, T., Saarnisto, M., Vuorenmaa, J. & Väänänen, T. 2000. Methods. Geological Survey of Finland, Special Paper 29, 7 – 17.
- Saarelainen, J. (2019). Järvisedimenttien aistinvarainen tunnistaminen. Julkaisussa KaiHali-hankkeen taustaraportti. Suomen ympäristökeskus 2019. Saatavilla: www.syke.fi/hankkeet/kaihali
- Rippey B., Anderson N.J., Renberg I. & Korsman T. (2008) The accuracy of methods used to estimate the whole-lake accumulation rate of organic carbon, major cations, phosphorus and heavy metals in sediment. *J Paleolimnol* 39:83–99
- Swedish Environmental Protection Agency, 2000a. Environmental quality criteria. Lakes and Watercourses, Report 5050, Kalmar, Sweden.
- Swedish Environmental protection Agency, 2002. Methods for inventories of Contaminated Sites. Environmental Criteria Guidance for Data Collection. Report 5053. Värnamo, Sweden.
- Ympäristöhallinnon ohjeita (2015). Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohje. Ympäristöhallinnon ohjeista 1, 2015, 72 s.

13 Autonomisen mittausaluksen hyödyntäminen vesistöjen profiilin mittauksessa

Jarmo Kuivalainen, Mikko-Petteri Pikkarainen ja Veijo Sutinen

13.1 Johdanto

Vesistöjen seurantaan soveltuvia autonomisia mittausaluksia on kehitetty ja markkinoilla on useita erityyppisiä ratkaisuja tarjolla. Tarjotut ratkaisut ovat pääosin merikäyttöön tarkoitettu ja niiden hinnat ovat useita satojatuhansia euroja. Autonomiset mittausalukset mahdollistavat vesistön tilan kartoituksen ja seurannan laajemmin kuin kiinteät mittauspisteet. Näillä koko vesistön tila voidaan kartoittaa vedenlaatumittauksilla, kaikuluotaamalla ja vertailunäytteenotoilla. Näistä saatava informaatio on laajempi kuin yhdestä pisteestä saatu mittaus.

Oulun yliopiston mittaustekniikan yksikössä aloitettiin vuonna 2012 liikkuvien laitealustojen soveltaminen ympäristömittauksiin, *Liikkuvat laitealustat (LILA)* -hankkeessa. LILA-hankkeessa hankittiin Aquamarinerobotsilta autonominen vesistörobotti, johon sitten lisättiin vedenlaadun mittausantureita, kaikuluotaimia sekä kehitettiin 10 pullon karusellityyppinen näytteenottojärjestelmä.

Tämän hankkeen osatehtävän (TP2, OT4) tavoitteena oli selvittää vesistörobotin soveltuminen kerrostuneiden vesistöjen profiilien mittauksiin sekä selvittää mittausaluksen antamien mittaustulosten käyttäminen vesistömallien syöttötietoina. Osatehtävän toimenpiteet koostuivat aluksen kehittämisestä sekä mittausten suunnittelusta, toteutuksesta ja tulosten käsittelystä.

Tässä osaluvussa esitellään vesistörobotti ja sen ominaisuudet sekä siihen liittyvät kehitystoimenpiteet. Mittauksien osalta käydään läpi mittaushaasteet ja esitellään päätulokset. Lopuksi arvioidaan vesistörobotin toimintaa ja tuloksien käytettävyyttä mallien syöttötietoina.

13.2 Autonominen vesistörobotti

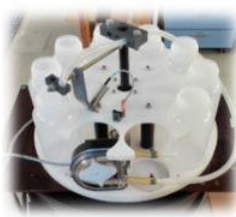
Mittauksissa laitteistona käytettiin Mittaustekniikan yksikön ja Aquamarine Robots -yhtiön kehittämää autonomaista vesistörobottia (kuva 88), jonka tutkimuslaitteistoon kuuluu vedenlaadunmittari, näytteenotin sekä kaikuluotainlaitteisto. Vesistörobotissa on kaksi sähkömoottoria ja sen käyttöaika on noin 5 tuntia yhdellä akulla. Alukselle määritetään nettikäyttöliittymän avulla reitti tehtävineen, jonka se sitten suorittaa autonomisesti.

Laskettava mittausanturi



- Mittausanturi EXO2 (syvyys, johtavuus, lämpötila, pH, ORP, sameus, liuennut happi, fDOM ja kokonaislevä)
- Mittaussyvyys säädettävissä 0...6 m

Näytteenottokaruselli



- Näytepullot (10 x 1 l)
- Näytteenottosyvyys 0...6m



Kaikuluotaimet



- Starfish 453 OEM
- Lowrance HDS-7 Gen-3



- Toiminta-aika 6-8 tuntia
- Paino n. 150 kg Kantavuus n. 200kg
- Koko 1,6m*3,4m

Kuva 88. Vesistörobotti ja sen ominaisuudet

Vedenlaadunmittarina laitteistossa käytettiin YSI:n EXO 2-mittarirunkoa, jossa mittausparametreina oli syvyys, sähköjohtavuus, lämpötila, redox (ORP), pH, sameus, liuennut happi, liuennut orgaaninen aine (fDOM) ja kokonaislevä (klorofylli ja sinilevä). Mittausanturi on kytketty vinssiratkaisuun, jonka avulla mittaussyvyys voidaan valita 0 ja 6 metrin väliltä.

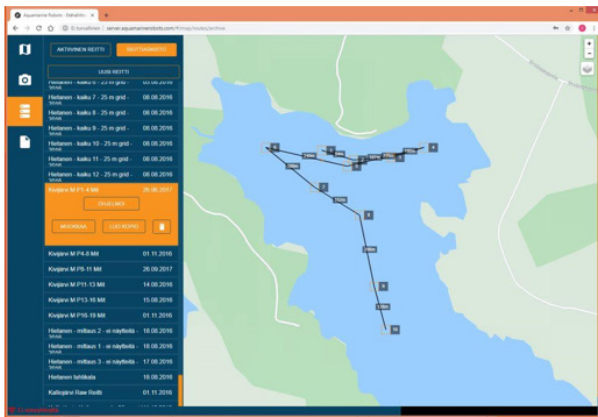
Kaikuluotaimena käytössä oli Lowrance HDS 3, johon on liitetty sekä viistokaikuluotain (200 kHz) että suoraan alaspäin oleva kaiku (455 kHz). Kaikuluotaindatan käsittelyyn käytettiin ReefMaster-ohjelmaa. Ohjelma pystyy toistamaan kaikuluotatut reitit ja luomaan näiden avulla syvyyskartan ja pohjan kovuuskartan. Viistokaikuluotain-datasta ohjelma voi yhdistää reitit mosaiikkimaiseksi kuvaksi pohjasta.

Näytteenotin on itsekehitetty ja siihen mahtuu 10 kappaletta yhden litran vesinäytteitä. Näyteletku on kiinnitetty mittausanturiin, joka voidaan vinssin avulla laskea kuuden metrin syvyyteen. Näyte pumpataan letkupumpulla näyteastiaan heti mittausanturin mittauksen jälkeen. Näin mittausanturin oikeellisuutta voidaan tarkastella vertailunäytteenoton avulla.

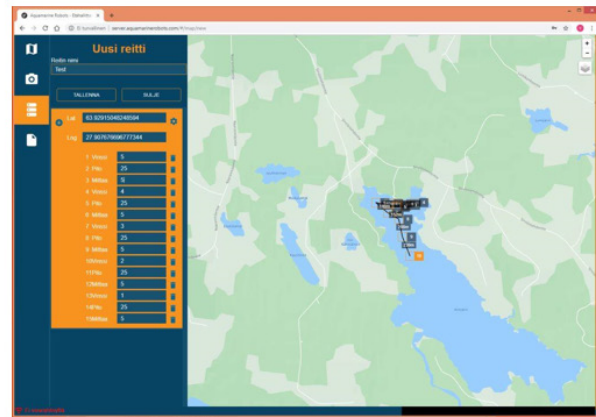
Autonomisen vesistörobotin toimintaa hallitaan nettiselaimen kautta, jossa määritellään mittausreitti ja reitillä suoritettavat toimenpiteet. Reittipisteelle voidaan määrittää mm. anturi laskeutumaan/nousemaan, anturi mittaamaan, odottamaan tietyn ajan (esim. anturin tasoitusajan odotus) ja ottamaan näytettä. Reitin määrittämisen jälkeen reitti ladataan vesistörobottiin, jonka jälkeen se voidaan laittaa suorittamaan reittiä itsenäisesti. Reitin suorituksen aikana nettikäyttöliittymästä voi seurata robotin liikkumista, antureiden mittausarvoja ja

live-kuvaa aluksesta. Kuvassa 89 ylempänä on esitetty nettikäyttöliittymän reititysnäkymä ja alempana kuva reitillä ajosta.

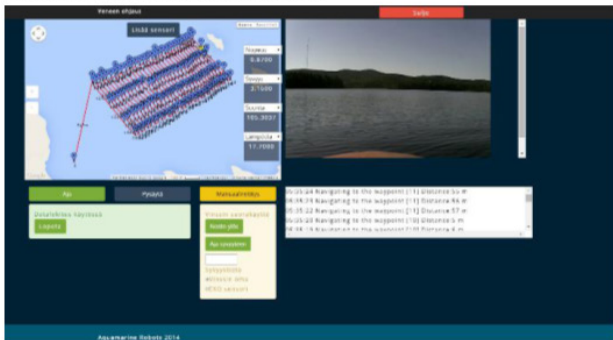
Mittausreittien valinta/muokkaus



Reittipisteen määrittäminen



Käyttöliittymänäkymä ajon aikana



Kuva 89. Vesistörobotin käyttöliittymät

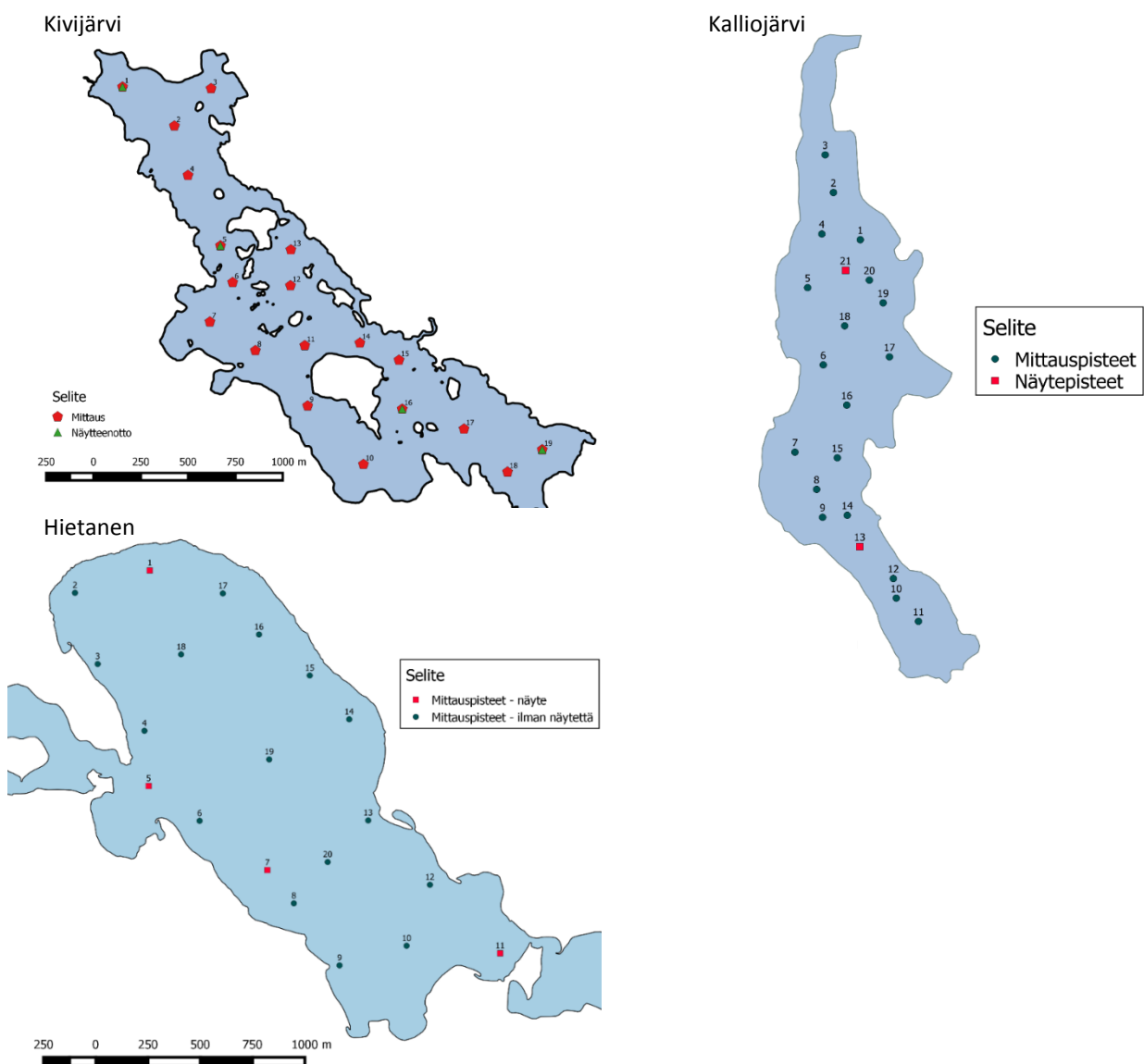
13.3 Vesistörobotin kehittäminen

Hankkeen aikana autonomista vesistörobottia kehitettiin usealla osa-alueella. Tärkeimpänä tehtävänä oli aluksen ominaisuuksien kehittäminen ja luotettavuuden parantaminen, jotta mittaus toiminta saataisiin mahdollisimman yksinkertaiseksi, helpoksi ja luotettavaksi. Kehitys tapahtui pääsääntöisesti käyttö- ja mittausohjelmiston muutoksina, mutta myös laitteiston sisälle tehtiin mekaanisia muutoksia. Esimerkiksi vinssin kelauskaapelin kiinnitysrakennetta muuttamalla pystyttiin vesinäytteenotto syvyyttä ja vedenlaadunmittarin upotussyvyyttä laskemaan 6 metriin aiemman 5 metrin sijaan. Lisäksi laitteiston akkukapasiteettia nostettiin, jonka avulla mahdollistettiin pidempi yhtäjaksoinen työskentely. Vedenlaadun parametrien mittauksiin lisättiin mahdollisuus ORP-mittaukseen (ORP = Oxydation Reduction Potential, kuvaa veden potentiaalin vastaanottaa tai luovuttaa elektroneja) hankkimalla EXO-anturirunkoon ORP-mittausanturi. Anturin lisäämisellä mitattavien parametrien määrä kasvoi yhdeksään.

13.4 Mittauskohteet

Mitattavina pilottikohteina työpaketissa olivat Hietanen (järvinumero 59.873.1.001), Kalliojärvi (59.885.1.016) ja Kivijärvi (04.645.1.001). Järvet sijaitsevat Kainuun maakunnassa kaivosten läheisissä vesistöissä: Kalliojärvi ja Kivijärvi sijaitsevat Terrafamen kaivoksen lähellä ja Hietanen Sotkamo Silverin kaivoksen lähellä. Hietasella on yksi Sotkamo Silver -kaivosyhtiön vesistöntarkkailupiste.

Kalliojärvi on pinta-alaltaan järvistä pienin noin 27 ha, kun taas Kivijärvi on pinta-alaltaan noin 187 ha ja Hietanen noin 400 ha (jos mukaan lasketaan järven yhteydessä oleva kooltaan lähes samankokoinen Pieni-Hietanen -järvi). Kivijärvi ja Hietanen ovat siis pinta-alaltaan kutakuinkin samankokoisia, mutta ne eroavat toisistaan ulkoisen olemuksen perusteella: Hietanen on saareton yhtenäinen vesialue, kun taas Kivijärvi on karien ja saarien rikkoma. Järvien karttapohjat ovat nähtävillä kuvassa 90. Kivijärven maksimisyvyys on noin 10 m ja Hietasen noin 24 m. Kalliojärvi on matala, sen maksimisyvyys on noin 5 m.



Kuva 90. Mittauskohteet.

13.5 Mittaukset ja mittaustulokset

Vedenlaadunmittauksia suoritettiin Kalliojärvellä kaksi kertaa (6.10.2016, 19.7.2017), Hietasella kaksi kertaa (6.7. ja 18.8.2016) ja Kivijärvellä neljä kertaa (28.6., 15.8., 19.10.2016 ja 26.9.2017). Jokaisessa mittauskohteessa vedenlaatuprofiili mitattiin noin kahdestakymmenestä mittauspisteestä. Ne sijaitsivat ympäri järveä, siten että saavutettiin mahdollisimman suuri kattavuus järven pinta-alasta. Mittapisteet ovat esitetty kuvassa 90. Profiilinmittaus toteutettiin metrin välein mahdollisimman syvältä aloittaen ja edeten kohti pintaa.

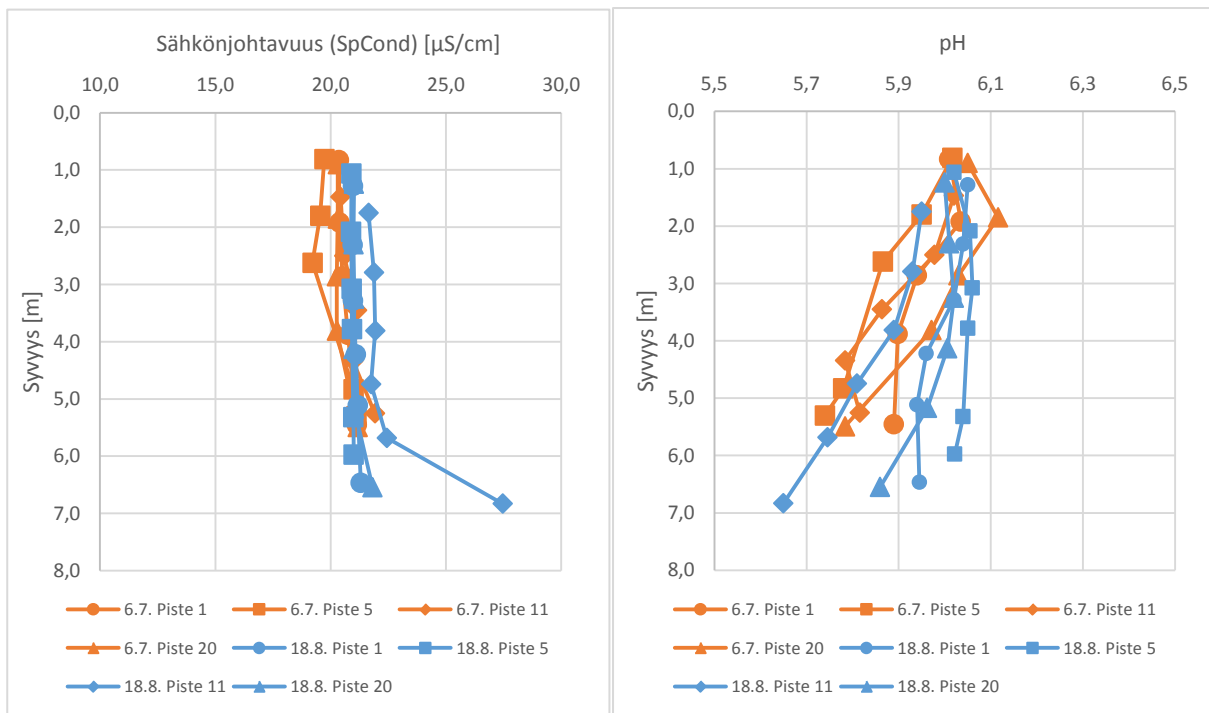
Ensimmäisillä mittauskerroilla järvistä otettiin lisäksi vesinäytteet. Näytteet otettiin neljästä profiilimittauspisteestä Hietasella ja Kivijärvellä sekä kahdesta mittauspisteestä Kalliojärvellä. Näytteet otettiin jokaisesta mittaussyvyydestä. Vesinäytteet analysoitiin Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) laboratoriossa. Lisäksi järviä kaikuluodattiin vuoden 2016 aikana mittausten yhteydessä. Kaikuluotainreitit pyrittiin ajamaan 25 m välein.

Mittausinformaation karttuessa tietoisuus järven ominaisuuksista (syvyys, karit yms.) lisääntyi ja mittauskertojen välillä mittausrasteja voitiin muuttaa tarkemmiksi. Esimerkiksi reiteistä poistettiin sellaisia etukäteen asetettuja mittaussyvyyskäsiä, joiden mittaus ei ollut mahdollista veden mataluuden takia.

13.5.1 Hietanen

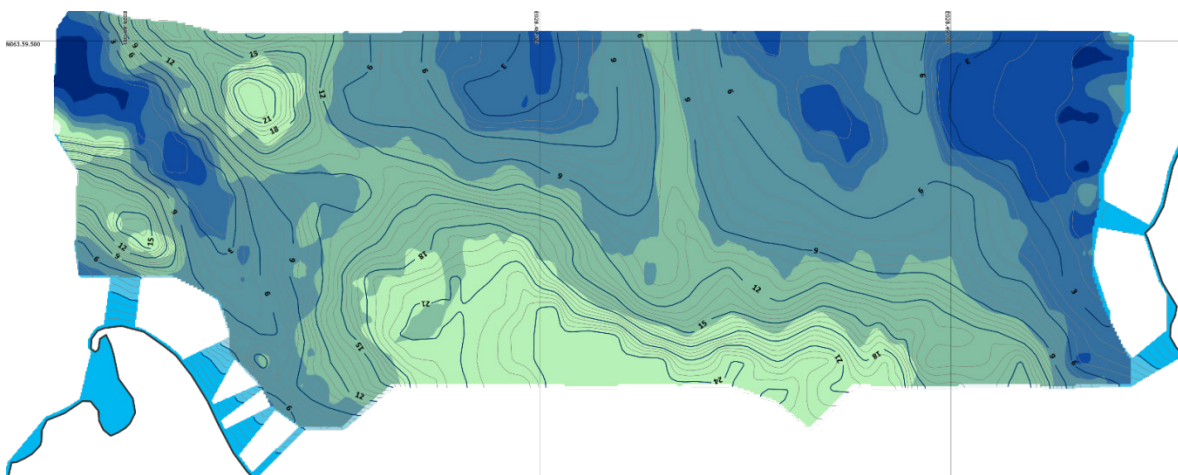
Hietaselta 6.7.2016 mitatut arvot ja pullonäytteistä määritetyt arvot ovat lähellä toisiaan (Liite 9a). Sameuden arvot ovat vajaan 1 FNU:n päässä toisistaan verrattaessa saman mittapisteen samoja syvyyksiä. Mittauksissa ja pullonäytteistä määritettyjen pH:n arvoissa on maksimissaan 0,5 yksikön ero ja sähkönjohtavuuskin on maksimissaan 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ päässä toisistaan lukuun ottamatta yhtä pistettä.

Eri mittauskertojen välisten muutosten tarkasteluun valittiin tarkasteltaviksi pisteiksi 1, 5, 11 ja 20. Pisteet 5 ja 11 ovat järveen johtavan ja sieltä poistuvan salmen suilla ja piste 1 on aivan järven pohjoisimmassa osassa ja piste 20 keskellä järveä. Mittauskertojen välillä havaitaan pieni muutos ainakin sähkönjohtavuuden ja pH:n osalta, siten että 18.8. mitatut arvot ovat aavistuksen suurempia. Vaihtelu näkyy sähkönjohtavuuden ja pH:n kuvaajista (kuva 91). Muutos ei kuitenkaan ole kovinkaan suuri, joten jokin luontainen kierto voi selittää asian. Koska tulokset ovat systemaattisesti suurempia, vaihtelu voi myös johtua laitteiston kalibroinnista. Vertailussa pisteet 5 (6.7.) ja 11 (18.8.) erottuvat sähkönjohtavuuden osalta muista pisteistä.

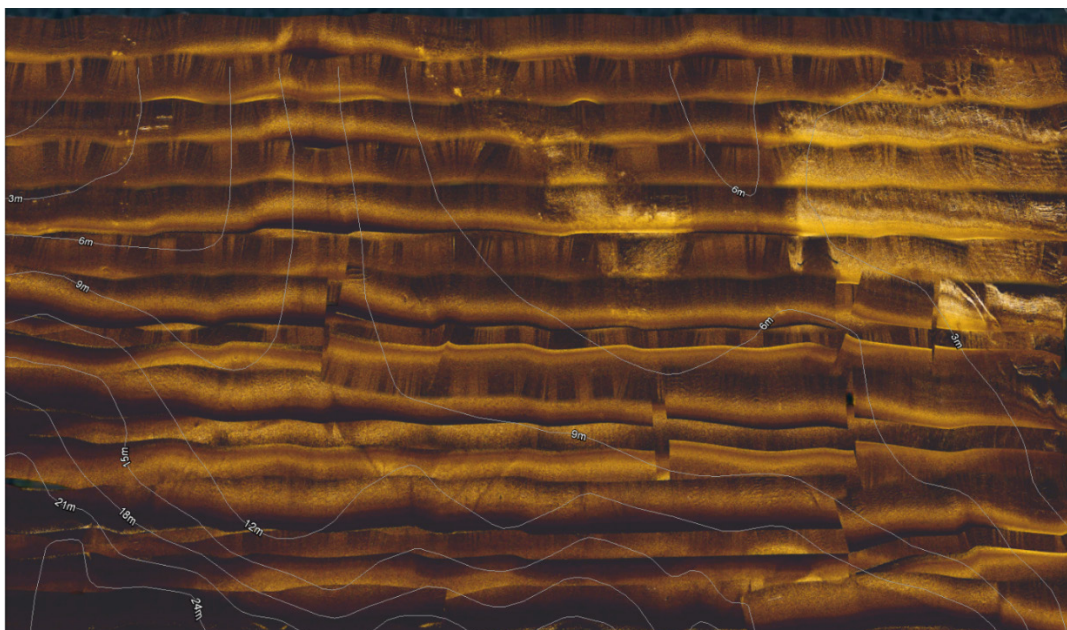


Kuva 91. Sähkönjohtavuuden ja pH:n mittaustulosten vertailu mittauskertojen välillä (Hietanen).

Järven keskiosasta kaikuluodattiin yhteensä noin 300 m x 1000 m alue. Kaikuluotauksista tehty pohjan rakennekartta on kuvassa 92. Kuvassa 93 nähdään kuvankaappaus Google Earth-ohjelmasta, johon on ladattu yhdistetystä viistokaikuluotain-datasta tehty kuva. Yhteen liitetystä kaikukuvasta voidaan nähdä pohjan rakenteita, mutta kaikukuvauksen toimintaperiaatteen luonteen vuoksi kuvassa esiintyy paljon silmää häiritseviä linjoja, jotka syntyvät kaikuluotaimen liikkeestä sekä kaiun kontrastista. Mosaiikin muodostukseen käytetty ReefMaster-ohjelma ei pysty täydellisesti yhdistämään kuvia ja häivyttämään kontrastieroja, joten kuvasta tulee sekava.



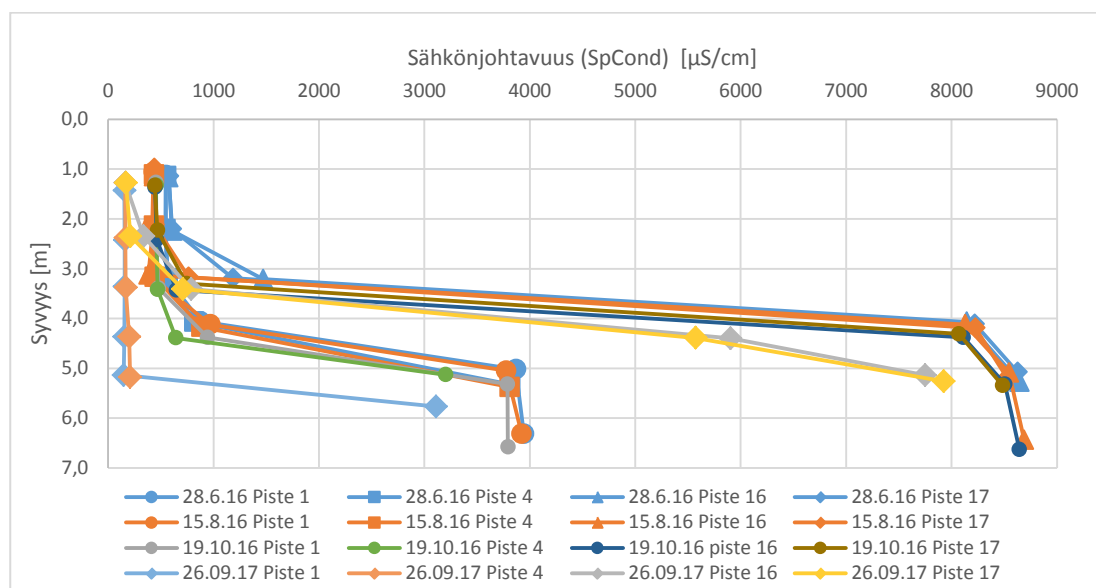
Kuva 92. Hietasella tehdyistä kaikuluotauksista koostettu pohjan rakennekuva. Kuvassa on nähtävillä myös määritetyt korkeuskäyrät. Vaaleat alueet ovat kovaa pohjaa ja siniset kasvillisuuden peittämää pohjaa.



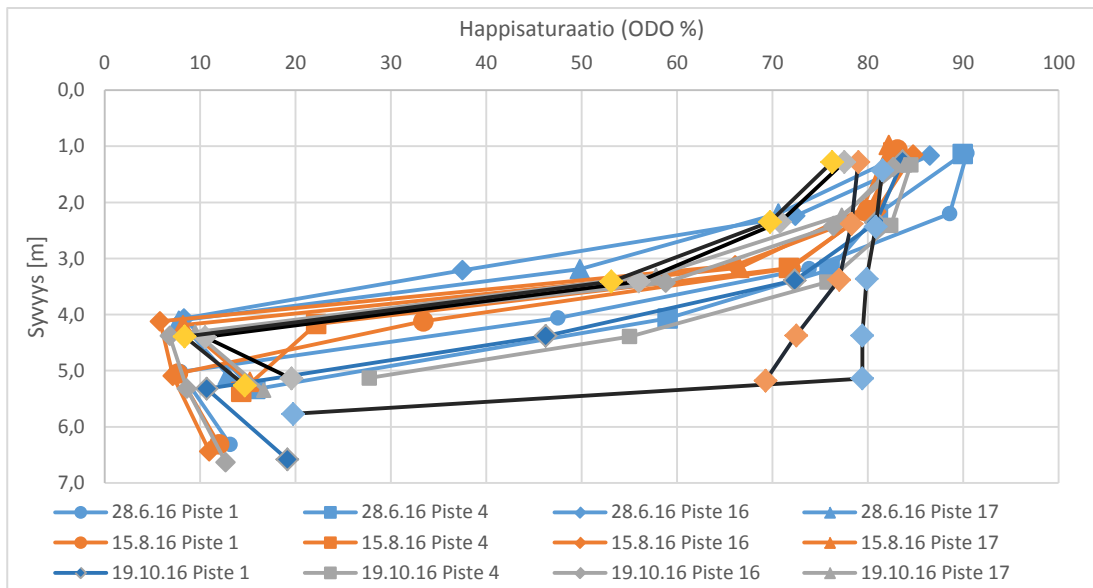
Kuva 93. Viistokaikuluotain-datasta koostettu mosaiikkikuva järven pohjasta. Kuva on kaapattu Google Earth-ohjelmasta ja kuvassa näkyy syvyyskäyrät.

13.5.2 Kivijärvi

Vuosien 2016 ja 2017 aikana Kivijärvellä on suoritettu 4 mittaussarjaa (28.6., 15.8. ja 19.10.2016 ja 26.9.2017), joissa mittaukset on suoritettu samalla tavalla ja samaa reittiä (Liite 9b). Kuvassa 94 on esitetty sähköjohtavuuden mittaustulokset lämpötilakorjattuna. Vuonna 2016 mittaustulokset ryhmittyvät kuvassa omaan kategoriaansa, mutta vuoden 2017 mittaustulokset poikkeavat hieman edellisvuoden mittaustuloksista. Varsinkin järven pohjoisosan tulokset (piste 1 ja piste 3) ovat poikkeavat. Samoin voidaan tulkita happisaturaatiot kuvasta 95, jossa pohjoisosan tuloste on hiukan erillään muista. Muutoin tulokset ryhmittyvät keskenään hyvin.

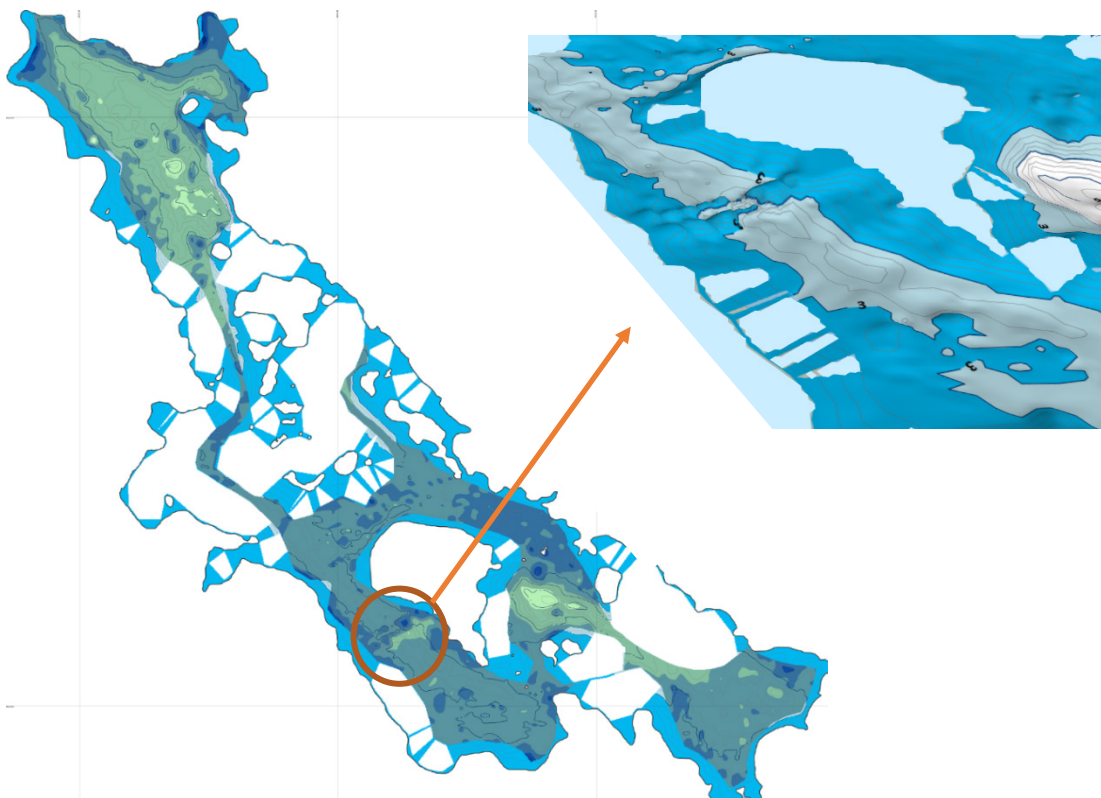


Kuva 94. Kivijärven sähköjohtavuus -mittausten vertailu.



Kuva 95. Happisaturaation tulokset 2016–2017.

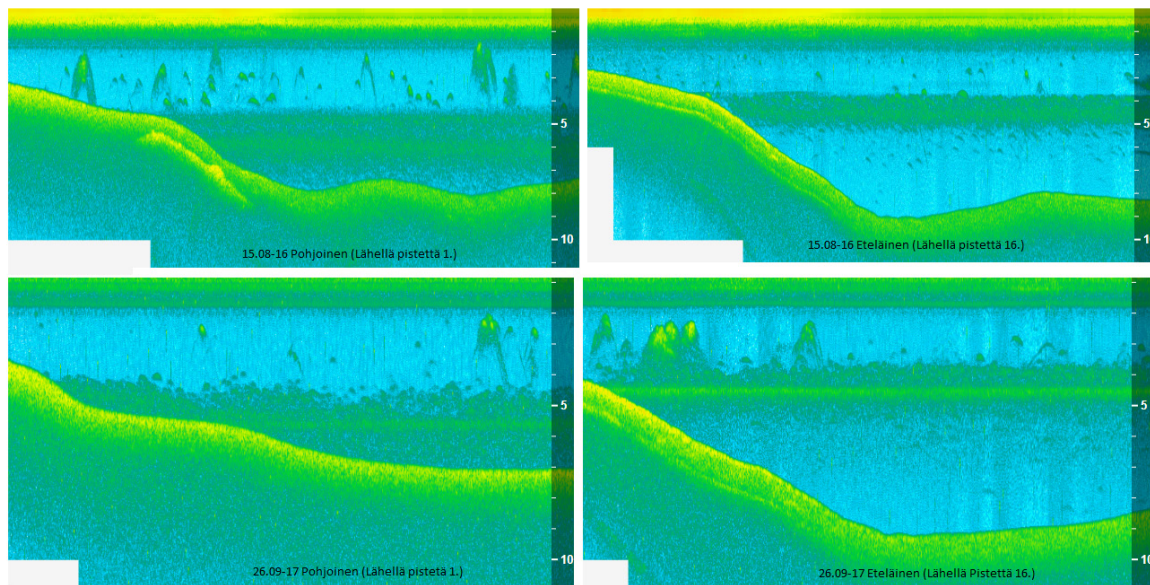
Kivijärven kaikuluotauksista koostettu pohjan syvyys- ja rakennekartta on kuvassa 96. Kuvassa on rikkonaisuutta alueilla, joita ei ole kartoitettu. Kaikuluodatessa järveä, siitä paljastui mielenkiintoinen piirre. Järven eteläpään tasaiselta länsireunalta löytyi muuta pohjaa korkeampi selänne. Tämä selänne on kuvattu suurennettuna kuvassa 96.



Kuva 96. Kivijärven pohjakartta.

Kuvassa 97 on esitetty pistekaikuluotauksen kuvaa mittauspisteiden 1 ja 16 läheisyydestä. Kuvissa vasemman puolinen on järven pohjoisosasta, piste 1 kohdalta. Kuvasta näemme, että kerrostuma on järven pohjois-

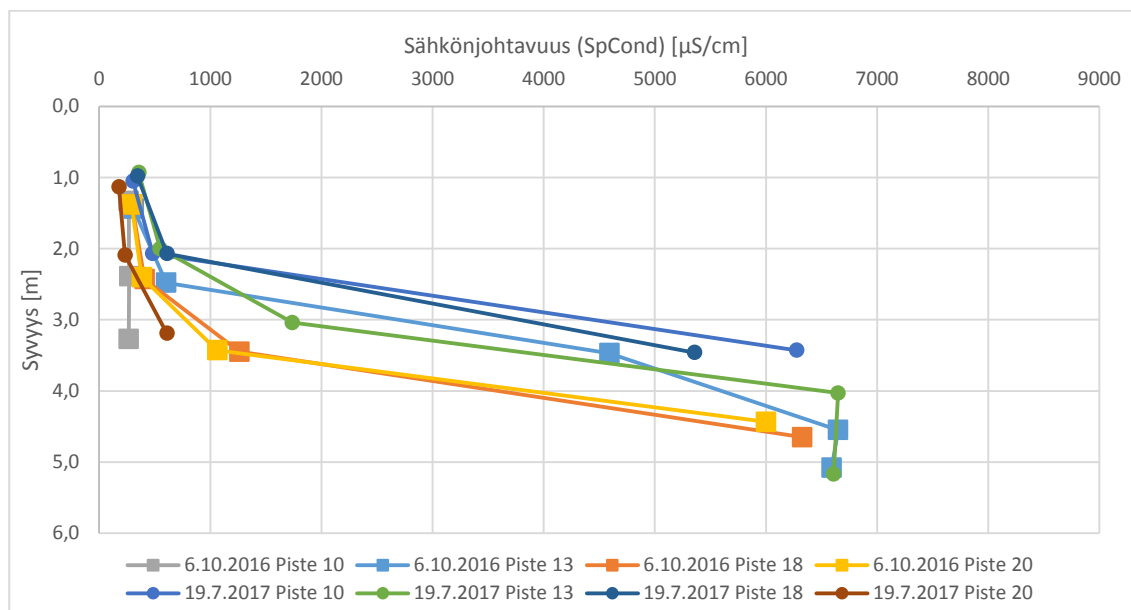
osassa syvemmillä kuin järven eteläosassa (piste 16, oikeanpuolellinen kuva). Havainnon vahvistavat myös sähköjohtavuuden mittaustulokset. Ylemmät kuvat on vuodelta 2016 ja alemmat vuodelta 2017.



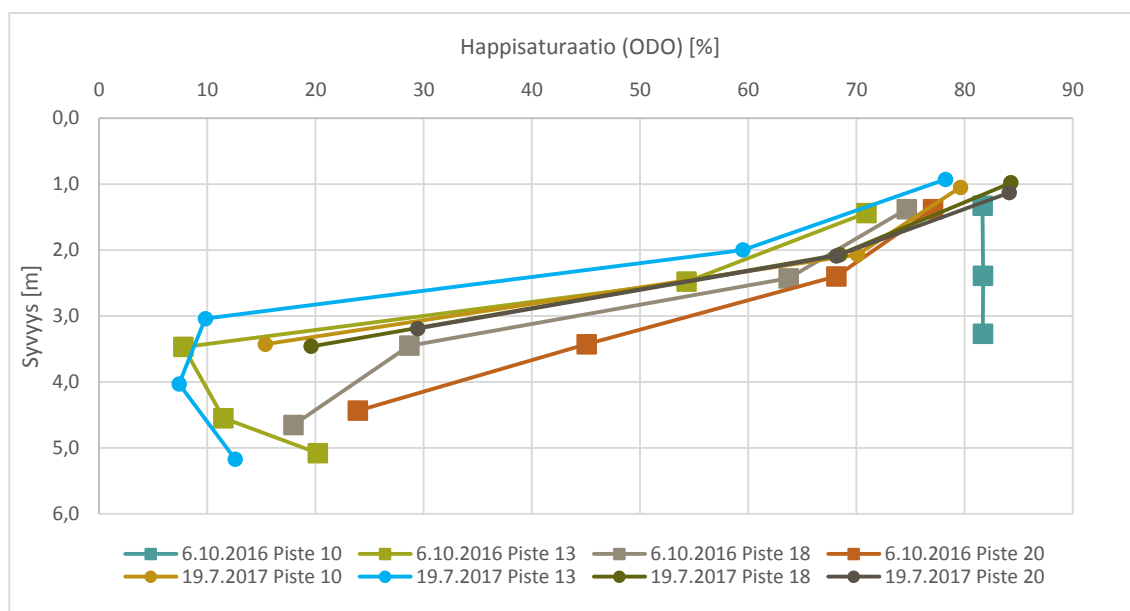
Kuva 97. Järven kerrostuneisuus näkyy kaikuluotainkuvassa. Oikea kuva on järven eteläosasta (piste 16), vasen kuva pohjoisosasta (piste 1).

13.5.3 Kalliojärvi

Kalliojärvellä suoritettiin ensimmäinen kenttämittaus 6.10.2016 sisältäen kaikuluotauksen ja vedenlaadunmittauksen. Toinen kenttämittaus suoritettiin vedenlaadunmittauksena 19.7.2017 samaa reittiä. Kalliojärven mittauspisteiden tiedot on kuvattu liitteessä 9c. Mittauksella saadut lämpötilakorjatut sähköjohtavuus tulokset on esitetty kuvassa 98 ja happisaturaation mittaustulokset kuvassa 99.



Kuva 98. Kalliojärven sähköjohtavuuden mittaukset.



Kuva 99. Kalliojärvi happisaturaation mittaukset.

13.6 Autonomisen vesistörobotin toiminnan arviointi

Autonomista vesistörobotia testattiin kolmessa järvessä ja testauksista saatiin kerättyä paljon mittausdataa. Mittausdataa kertyi vedenlaadun osalta laskettavalta monimittausanturilta, joka mittasi vedenlaatua yhdeksän parametrin osalta. Tämän avulla saatiin luotua vedenlaadunprofilit syvyyden funktiona. Vedenlaadusta saatiin lisäksi tietoa aluksen vesinäytteenottimella, joka mahdollisti vesinäytteenoton samasta paikasta monimittausanturin kanssa. Vesinäytteenotolla saatiin vedenlaadusta analysoitua myös sellaiset parametrit, joita monimittausanturi ei mahdollistanut. Lisäksi vertailuanalyseilla voitiin varmistaa monimittausanturin luotettavuutta. Vedenlaadun lisäksi robotilla saatiin kerättyä tietoa veden syvyydestä ja pohjanmuodosta kaikuluotauksen avulla. Kaikuluotauksella nähdään myös vahvasti kerrostuneiden järvien kerrostuman rajapinta.

Käytetty autonominen vesistöroboti soveltuu hyvin vesistöjen kartoitukseen ja sillä saadaan lisätietoa vesistön tilasta perinteiseen seurantaan verrattuna. Autonominen vesistörobotia kehitettiin hankkeen aikana sen ominaisuuksien ja luotettavuuksien osalta, mutta prototyyppialuksessa on edelleen kehitettävää. Autonominen vesistörobotin reittiajo ei vielä toimi optimaalisesti, sillä se joutuu tekemään suuria korjausliikkeitä ennen reittipisteelle saapumista. Tämä ei vaikuta vedenlaadunmittaukseen, mutta kaikuluotauksen osalta se hankaloittaa viistokaikudatan käyttöä. Lisäksi autonomisesta vesistörobotista puuttuu aluksen paikallaanpito reittipisteellä, sillä varsinkin tuulisella säällä alus liikkuu mittauksen aikana pois reittipisteeltä aiheuttaen vaaran anturin pohjaan osumiselle.

Autonomisen vesistörobotin laskettavalla monimittausanturilla päästään noin kuuden metrin mittaussyvyyteen, joka on monessa järvessä liian vähän. Esimerkiksi Hietasen osalta saadaan mitattua vain kolmasosa järven profiilista. Tästä syystä laskettavan anturin vinssaussyvyyttä pitäisi saada kasvatettua. Alkuperäisen suunnitelman mukaan autonomisen mittausaluksen toimittajalta piti saada heidän kehitteillä oleva 20 metriin laskeva vinssiratkaisu testiin, mutta sen luotettavuusongelmat estivät vinssiratkaisun testaamisen hankkeen aikana.

Vesistörobotin käytettävyyttä hankaloittaa sen suuri koko ja massa, sillä se vaatii hyvän laskupaikan veteen. Mikäli käytössä ei ole veneenlaskuluiskaa, niin silloin aluksen laskuun tarvitaan useampia henkilöitä. Normaalisti aluksen käyttöön tarvitaan vain yksi henkilö valvontatehtäviin sekä satunnaisiin akkujen ja näytepullojen vaihtoihin. Aluksen massasta on taas hyötyä sen liikkumisessa, sillä se kykenee operoimaan myös kohdallisessa tuulessa.

13.7 Autonomisen mittausaluksen tulosten hyödyntäminen mallinnuksessa

Hankkeen aikana suoritettiin vesistömittauksia Kivijärvellä, Kalliojärvellä ja Hietasella. Kivijärven mittausdatoja käytettiin myös mallinnuksessa. Koska MyLake-malli on 1D-allasmalli, ei mallilla voida laskea suureiden horisontaalisia eroavaisuuksia. Tämän seurauksena spatiaalisesti runsas aineisto jota automatisella mittaualuksella on muutamina päivinä kerätty antaa arvokkaan kuvan tarkkailtavien suureiden alueellisesta vaihtelusta. Tämän vaihteluvälin ansiosta voidaan arvioida mallin kalibroinnin ja validoinnin onnistumista.

13.8 Yhteenveto

Hankkeen aikana kehitettiin autonomista vesistörobottia ominaisuuksien ja toiminnan luotettavuuden osalta, sekä suoritettiin aluksella vesistökartoituksia useissa järvissä. Vedenlaadunprofiileja käytiin mittaamassa kolmessa eri järvessä, jotka sijaitsivat kaivosten läheisyydessä. Mittaukset suoritettiin kesä-lokakuun aikana (2016–2017). Kivijärvellä mittaukset suoritettiin neljästi (2016–2017), Hietasella kahdesti (2016) ja Kalliojärvellä kahdesti (2016–2017). Mittauksissa saatiin kerättyä paljon mittausdataa järven tilasta monesta pisteestä lyhyessä ajassa. Kerätystä datasta pystyttiin havainnoimaan erilaisia alueita järven sisällä ja järven tilassa tapahtuneita vaihteluita.

Autonominen vesistörobotti mahdollistaa tarkemmat ja kattavammat vesistökartoitukset, sillä alus pystyy samalla ajokerralla suorittamaan vedenlaadunmittauksia, vertailunäyteottoa sekä kaikuluotaamaan vesistön pohjaa. Kun vesistökartoitus suoritetaan samoilla ajoparametreilla, saadaan seurattua vesistöjen tilan muutoksia. Profiilimittauksen avulla vesistön tilasta saadaan tarkempaa informaatiota, sillä tällöin nähdään tarkemmin kerrostumien sijainti ja niissä tapahtuvat muutokset.

Hankkeen aikana suoritettiin useita vesistönkartoituksia ja hankkeen yhtenä tutkimuksen kohteena oli selvittää mittausdatan käyttömahdollisuus mallinnuksen tukena. MyLake-kerrostuneisuusmalli hyödynsi erityisesti yläpuolisen Lumijoen jatkuvatoimisen aseman vedenlaatuaineistoja sähkönjohtokyvyn osalta, mutta myös autonomisen mittausaluksen tuottamia tietoja käytettiin mallin kalibroinnissa. Onnettomuustilanteessa mittausalus voitaisiin laittaa keräämään aineistoa järven eri osa-altailta samalla kun mallia laitettaisiin toimintakuntoon. Drone-tekniikka tuo kuitenkin lisää nopeutta aineiston keräämiseen ja todennäköisesti lähitulevaisuudessa sitä käytetään enemmän mallien tukena kiireellisissä tapauksissa.

14 Hankkeen tuloksiin liittyvät liiketoimintamahdollisuudet ja niiden kehittäminen

KaiHali-hanke on luonut lukuisia liiketoimintamahdollisuuksia liittyen sekä ympäristövaikutusten arviointiin ja hallintaan, että myös pilaantuneiden vesistöjen kunnostukseen (Taulukko 28). Seuraavassa yhteenvedossa käydään läpi parhaat lähtökohdat ja mahdollisuudet.

Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen sietokyvyn laskennan kehittäminen luo mahdollisuudet ympäristö- ja kaivosalan yrityksille mahdollisuuden valita purkuvesien sijoituspaikan mahdollisimman hyvin. KaiHali-hankkeessa kehitetty VEMALA-mallin metallien ja pH:n laskenta kattaa käytännössä koko Suomen ja antaa mahdollisuuden konsulteille ja ympäristöviranomaisille tehdä mallitarkasteluja. SYKE voi myöntää käyttöluvan ulkopuolisille henkilöillä tarjoten samalla vankan tuen arvioinneille.

Lähdekoodiltaan avoin MyLake-mallin kerrostuneisuuslaskenta on kaikille avoin mallintamisympäristö, jossa voidaan ennustaa riskiä pysyvän kerrostuneisuuden syntyyn. KaiHali-hanke on tuonut laskennan saataville ja sitä on onnistuneesti sovellettu Terrafamen jätevesien vaikutuksia Nuasjärvessä arvioitaessa. Malli soveltuu asiantuntijakäyttöön, mutta ilmaisena avoimen lähdekoodin ohjelmistona tarjoaa mahdollisuudet myös pienille yrityksille erikoistua laskentaan. KaiHali-hankkeen työpajassa Pöyry Oy:n mallintajat tarjosivat mahdollisuuden ajaa malleja rinnakkain.

Metallipäästöjen ekologista merkitystä biosaatavien ympäristölaatumormien kautta on ollut aiemmin vaikea arvioida, koska on ollut epävarmuutta sopivien mallien käyttökelpoisuudesta Suomen vesissä. KaiHali-hankkeessa testatut Bioligandimallit tarjoavat yksinkertaisen laskentapohjan ja ovat helposti sovellettavissa ympäristövaikutusten arviointiin muutaman yksinkertaisen vedenlaadun mittaustuloksen kanssa. Laskentamallit ovat helposti saatavilla ja yhdistettynä VEMALA-mallin metallien ja vedenlaatutekijöiden laskentaan ne tarjoavat käytännöllisen tavan arvioida metallipäästöjen ekologista merkitystä vastaanottavassa vesistössä jo prospektiivisesti esimerkiksi kaivosten suunnitteluvaiheessa.

Metallipitoiset kaivosvedet laskeutuvat pohjasedimenttiin ja muuttavat pohjan kemiallisia olosuhteita. Hankkeessa kehitettiin laskeutumisen arviointimenetelmiä ja toteutettiin yksityiskohtaisia sedimentin laadun ja jakauman kartoituksia. Samalla koottiin laaja-alaiset sedimentin koostumustiedot arkistoista ja luotiin järvisedimentti -kirjasto sisältäen luonnontilaisten ja kuormitettujen järvien sedimenttien fysikaaliskemiallisia tietoja. Samalla luotiin uusia menetelmiä sisältävä kustannustehokkaan sedimenttiselvitys-konseptin malli sisältäen uusia mittaamenetelmiä ja tulostustapoja. Työ tarjoaa erinomaisen laajan vertailuaineiston ja samalla esimerkin ympäristökonsulteille sedimentin tilan arvioinnista.

Kerrostuneisuuden mittaaminen järvivesissä on melko työlästä ja autonomiset mittaamenetelmät ovat vain vähäisessä määrin käytössä. KaiHali-hankkeessa sovellettiin autonomista mittausalusta, joka teki anturiteknikalla nopeita mittauksia ottaen samalla perinteisiä vesinäytteitä. Mittausaluksen kaikuluotaimella saatiin myös samalla tarkka syvyyskartta ja sedimentin rakenne selville. Tulokset olivat nopeasti käytössä erityisesti vedenlaadun mallintamisen tukena järvissä, joissa taustatieto on puutteellista. Menetelmä on valmiina yrityksille, jotka hankkivat autonomisen mittausaluksen ja luo myös liiketoimintaa mittausyritykselle.

KaiHali-hankkeen sivutuotteena aloitettiin myös droneihin asennettavien vedenlaatumittausantureiden ja näytteenottimen kehitystyö, joka tuotti erillisessä hankkeessa toimivan lopputuotteen mittauskonsulttien käyttöön.

Suomessa on lukuisia kaivostoiminnan vaikutuksesta pysyvästi kerrostuneita järviä ja lampia. Kerrostuneisuuden purkautuminen kevätkierron yhteydessä voi aiheuttaa äkillisen happamoitumisen ja mahdollisia kala-

kuolemia. KaiHali-hankkeessa on kehitetty menettelytapa mittauksineen happamoitumisriskin arvioimiseksi ja turvallisen sekoittumisen toteuttamiseksi. Työssä käytettiin sekä kemian mallinnusohjelmistoa että meso-kosmostason kokeita. Menettelytapa tarjoaa vesistöjen kunnostukseen hyvän työkalun, jonka perusteella kunnostus voidaan toteuttaa.

KaiHali-hankkeessa toteutettiin metallien ja fosfaatin poistoa vedestä ja sedimentistä geopolymeerien avulla. Geopolymeerit poistavat tehokkaasti aineita ja ovat suhteellisen pitkävaikutteisia, mutta niiden käyttö ei ole vielä tarpeeksi kustannustehokasta järvivesissä. Geopolymeerit tarjoavat kuitenkin hyvän kehittämiskohteen erityisesti kaivosten varsinaisten jätevesien hallintaan vaikka soveltumien luonnonvesien kunnostukseen ei ole kustannustehokasta.

Metallipitoisten prosessivesien luontaista puhdistumista suoturpeen ja sedimentin mikrobien avulla selvitettiin inkuboimalla vesiä anaerobisessa ympäristössä. Pohjasedimentti poisti vedestä rikkiä ja metalleja tehokkaasti vain kun seoksessa oli riittävästi käyttökelpoista hiiltä. Tämä oli pilotointi ja menetelmän jatkokehittely vaatii useampien järvisedimenttien ja suoturpeiden testausta. Inkubointimenetelmä sopii myös sen testaamiseen, sitoutuvatko järveen päätyneet sulfaatti ja metallit luonnostaan pohjasedimenttiin vai jäävätkö ne pohjanläheiseen veteen. Tätä kuormituksen leviämiseen liittyvää oleellista tietoa tarvitaan kun mallinnetaan kuormituksen leviämistä kaivoksien alapuolisissa vesistöissä.

Kivijärven pinta-ala on 188 ha. Esimerkkilaskelmassa sekoitetaan pintasedimenttiin 5 cm:n syvyydelle 2,5 % sedimentin painosta geopolymeeriraetta. Edellä kuvatun sedimenttistabiloinnin materiaalikustannukset olisivat 435 000 € (vuonna 2018). Geopolymeeriraetta ei kuitenkaan tarvitse sekoittaa koko järven pinta-alaan, vaan ainoastaan syvänteiden kaikkein kontaminoidumpaan alueeseen, eli noin 20 % järven pinta-alaan. Tällöin materiaalikustannukset järven kunnostamiseksi olisivat alle 90 000 €. Tämän lisäksi tulevat henkilöstö- ja venekustannukset geopolymeerirakeiden levityksestä sedimenttiin. Esimerkkilaskelmassa on oletuksena, että riittävä sekoittuminen sedimentin kanssa tapahtuu rakeiden vajoamisen kautta ajan kuluessa.

Geopolymeereillä voidaan myös suodattaa vedestä harmeaineita (kuten metalleja) aktiivisuodatuksella ennen metallien tai muiden komponenttien pääsemistä pohjasedimenttiin. Esim. suodatin suljetulta kaivosalueelta laskevan poistouoman tai-putken yhteydessä. Harmeaineet adsorboituvat geopolymeeriin, josta ne ovat rikastettavissa regeneroinnin yhteydessä regenerointiliuokseen. Toimivan käsittelyn seurauksena voidaan ottaa talteen myös myyntiarvoltaan korkeita metalleja (esim. koboltti, nikkeli ja kupari).

Taulukko 28. KaiHali-hankkeet työpaketit ja niiden lopputuotteet, joiden käyttökelpoisuus eri elinkeinojen/ryhmien tarpeeseen ja liiketoiminnan mahdollisuudet arvioidaan asteikolla (0-+++).

Työpaketti	Lopputuote	Käyttökelpoisuus				Liiketoiminnan mahdollisuus (0, +, ++, +++)
		Kaivos-teollisuus	Ympäristö-konsultit	ELY/AVI	Kansalais-järjestöt yms.	
TP1/OT1	VEMALA-kulkeutumismalli	+	++	+	+	++
TP1/OT1	MyLake-kerrostumismalli	0	+	+	+	+++
TP1/OT1	Bioligandimalli	+	++	++	++	++
TP2/OT1,2,3	Sedimentin mallintaminen, muutokset ja tutkimusmenetelmät	0	++	++	++	+++
TP2/OT4	Autonomisen mittaus-alueen kehittäminen	0	++	0	0	+++
TP3/OT1	Kerrostuneisuuden purkaminen	++	+	+	0	++
TP3/OT3	Geopolymeerien käyttö aktiivisena puhdistusmenetelmänä	+	0	0	0	++
TP3/OT2	Luontaiset puhdistusmenetelmät	+	+	0	0	+

15 Yhteenvedo ja jatkotutkimustarpeet

Talvivaaran kipsisakka-altaan patomurtuman seurauksena marraskuussa 2012 valui luontoon runsaasti haitallisia metalleja ja sulfaattia. Jo muutamaa vuotta aiemmin huomattiin lähijärvien kerrostuneen pysyvästi ja muuttuneen hapettomiksi. Viranomaisten käytössä olleet työkalut osoittautuivat puutteellisiksi ja vuodon leviämisen seuranta oli hidasta ja erityisesti eliövaikutusten arviointi oli vaikeaa. KaiHali-hanke lähti täyttämään suurimpia tietotarpeita kaivosvesien leviämisen ja vaikutusten mallintamisessa käyttäen olemassaolevia mallityökaluja ja laskentavälineitä. Monet järvet olivat jo valmiiksi pilaantuneita, joten suunnitteluvaiheessa hankkeeseen liitettiin mukaan myös alustavia kunnostusmenetelmiä käsittelevä työpaketti.

Kaivosvesien leviämiseen sovellettiin koko maan kattavaa VEMALA-vesistömallia kaivosvesien laimenemisen ja sekoittumisen hallintaan käyttäen esimerkkinä kolmea eri vesistöä. Samalla luotiin pohja koko maan kattavalle operatiiviselle sovellutukselle, jota voidaan käyttää sekä ympäristövaikutusten arvioinnissa että mahdollisissa onnettomuustilanteissa. Malliin luotiin myös graafinen käyttöliittymä, jolla vaikutusten leviämisen visualisointi oli helpompaa. Mallisovellus toteutettiin osana vesistömallijärjestelmää ja on käytettävissä rekisteröityneille mallikäyttäjille. Suurissa kaivosvesipäästöissä tarvitaan kuitenkin tarkempia kuvauksia aineiden sekoittumisesta järvissä. Konseptuaalisen kaksikerrosjärvimallin toiminnassa on muutamia rajoitteita eikä kerrostumista osata aina ennustaa.

Järvien tilan kannalta tärkeään kerrostumisen laskentaan valittiin lähdekoodiltaan avoin MyLake-järvimalli ja luotiin kaikille avoin mallinnustyökalu, jota sovellettiin Kainuun alueen järvissä. Sovelluksen tuloksena kerrostuneisuusriskin laskenta onnistui ja malli on jatkossa kenen tahansa käytössä. Malli on tarkoitus liittää osaksi vesistömallijärjestelmää uudelleen ohjelmoinnin jälkeen.

Metallien biosaatavuutta kuvaavan bioligandi-mallin (BLM) kehittämistä tehtiin onnistuneesti nikkelille ja sinkille, jotka ovat tärkeimpiä eliöstöön kertyviä metalleja. Käytännössä sovellettiin kahta BLM-mallia, joista Bio-met on käyttökelpoisin. Paikkakohtainen, vedenlaatuun perustuva metallien riskinarviointi muodostuu kuormituskohteissa ajan myötä rutiiniksi, kun suunnitteluvaiheessa huomioidaan harvemmin mitattujen parametrien tarve (Ca, DOC) sekä riittävän usein toteutettu näytteenotto. Projektissa kehitettyä metallien yhteisvaikutusmallia voidaan käyttää arvioimaan jätevesien kokonaisvaikutuksia vesistöissä. BLM-malli liitettiin myös osaksi VEMALA-mallia. Tärkeää olisi vielä kehittää sedimenttien riskinarviointi-mallia, vaikka nykyiset työkalut antavat jo suuntaa-antavia tuloksia. Suomessa olisi tarve kansalliselle sedimenttistrategialle, jossa kartoitetaan likaantuneet kohteet, kuvataan riskinarviointimenetelmät, ehdotetaan laatunormeja ja toimenpiderajoja puhdistustoimenpiteille.

Ainesten kerrostuminen järvisedimenttiin muuttaa oleellisesti vesistön tilaa ja vaikutusten mallintamisen ja riskinarvioinnin kannalta olisi erittäin tärkeä saada tietoa sedimentin muuttuneisuudesta. Hankkeessa selvitettiin metallien pidättymistä sedimenttiin käyttäen tarkkaa sedimentin mittaussaineistoa valikoiduilta kohdejärviltä. Aineisto koostui sekä kaikuluotaustuloksista että sedimenttinäytteistä. Selvitys loi hyvän pohjan varsinaisen sedimentaatiomallin kehittämiseksi, mutta se olisi vaatinut yksityiskohtaisen 3D-malli sovelluksen kehittämisen.

Laajamittaiset sedimenttitutkimukset ovat kalliita ja tässä hankkeessa kehitettiin myös kustannustehokas konsepti sedimenttitutkimukseen sisältäen listan menetelmistä ja välineistä, jotka soveltuvat selvityksiä tekevien toimijoiden käyttöön. Yhtenä osatehtävänä kuvattiin perusteellisesti sedimentin geokemiallisten olojen muuttumista kaivosvesikuormituksen aikana ja luotiin kattavaa vertailutietoa sekä luonnontilaisista ja muuttuneista järvistä.

Kerrostuneiden järvien mittausta varten kehitettiin olemassa olevaa autonomista mittausalusta vastaamaan paremmin kaivosvesien mittausten tarpeisiin. Alusta käytettiin Talvivaaran lähialueen järvissä ja se tuotti nopeasti laaja-alaista aineistoa esimerkiksi mallinnuksen tarpeisiin. Laitteen käyttöä rajoitti sen suuri koko ja hankkeen aikana aloitettiin myös dronen kehittäminen erillisessä hankkeessa nopeiden mittausten käyttöön.

Kaivosvesien muuttamien vesistöjen kunnostamisen suurimpia ongelmakohtia on kerrostuneiden järvien alusveden purkaminen turvallisesti ilman voimakasta happamoitumusta mikä on ollut tyypillistä esimerkiksi Pyhäjärven Junttisellä keväisen täyskierron yhteydessä. Hankkeessa käytiin läpi perusteellisten kenttämitausten ja laboratoriokokeiden kautta kemialliset olosuhteet milloin happamoitumisriski on mahdollinen. Tulokset varmistettiin kemiallisella mallinnuksella ja samalla luotiin toimintamalli kerrostuneiden järvien kunnostamiseksi. Käytännössä kerrostuneisuuden purkamiseen ei voida lähteä ilman perusteellista tutkimusta.

Talvivaaran alapuolisten järvien luontainen puhdistuminen raskasmetallien sedimentaation seurauksena on ollut nopeaa, mutta toisaalta hallitsematonta. Luontaisen puhdistumisen mahdollisuuksia selvitettiin kokeellisesti mikrobitoiminnan avulla, muuttaen sulfaatteja sulfideiksi, ja sitoen samalla metalleja käyttäen bakteeriympäristöjä järvisedimenttiä ja turvetta. Niukkatuottoisiin vesistöihin päätyneen happaman kaivosveden sulfaattista ja metalleista ei muodostu sulfideja tai metallisulfideja nopeasti. Metallien sitoutuminen oli kuitenkin helppokäyttöisen hiilen läsnä ollessa voimakasta pH:n ollessa lähellä 6.

Aktiivisia kunnostusmenetelmiä selvitettiin keskittyen erityisesti geopolymeerien käyttöön metallien sitomisessa hankkeessa tehdyn kirjallisuusselvityksen perusteella. Erityisesti Metakaoliini-geopolymeerilla voidaan merkittävästi pidättää metalleja ja fosfaattia, mutta menetelmän toimivuutta pitää vielä testata pilotmittakaavaisilla kokeilla. Sen sijaan peroksihapetuskokeet epäonnistuivat eikä sen perusteella voida tehdä johtopäätöksiä menetelmän sopivuudesta kunnostuksiin.

KaiHali-hankkeen kattama kenttä kaivosvaikutusten vesistövaikutusten hallinnasta oli poikkeuksellisen kattava ja samalla kunnianhimoinen. Monet käytännön kokeet kuten kerrostuneisuuden purkamiseen ja geopolymeerien käyttöön vaativat huomattavasti ennakoitua suurempaa panostusta. Lisäksi sääolosuhteet vaihtelivat erittäin kylmästä ja sateisesta kesästä 2017 huippulämpimään kesään 2018 haitaten kenttäkokeiden toteutusta. KaiHali-hanke onnistui kuitenkin päätehtävässään, valmiuksien parantamisessa kaivosvesien hallintaan. Kehitetyt kunnostusmenetelmät ovat kuitenkin hyvin alustavia ja kerrostuneisuuden purkua lukuunottamatta niitä ei voi vielä ottaa operatiiviseen käyttöön.

Liite 1. Kivijärven ja Hietasen sedimenttien koostumus

Taulukko 1. Kivijärven pintasedimenttien (0 – 2 cm) keskikoostumus v. 2008. Pitoisuudet laskettu Kivijärven etelä- ja pohjoisosasta otettujen näytteiden keskiarvona (KJ_S_2008 , KJ_N_2008, Pöyry 2008). Pitoisuudet mg/kg. Al, Ca, Fe, Na ja S-pitoisuudet %:na.

Kivijärvi pintasedimentti 0 - 2 cm 2008											
Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
1.50	6	212	0.48	1.1	8	39	42	2.33	1950	3690	491
Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	V	Zn	U	
2	0.02	40	1900	50	0.34	37	844	73	131	3	

Taulukko 2. Kivijärven luonnontilaisen sedimentin koostumus syvyydellä 18–22 cm pisteessä KJ_S_2008 (Pöyry 2008). Pitoisuudet mg/kg. Al, Ca, Fe, Na ja S-pitoisuudet %:na.

Kivijärvi sedimentti 18 - 22 cm 2008											
Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
0.9	<5	84	0.25	<0.5	3.9	24	16	1.1	426	1320	387
Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	V	Zn	U	
1.3	0.009	8.5	1320	<5	0.17	19	403	51	35	1.14	

Taulukko 3. Kivijärven pintasedimenttien (0 – 2 cm) keskikoostumus v. 2015. Pitoisuudet laskettu Kivijärven etelä-, keski- ja pohjoisosasta otettujen näytteiden keskiarvona (Kuvat X – X). Pitoisuudet mg/kg. Al, Ca, Fe, na ja S-pitoisuudet %:na. Näyttenumerot alueittain: pohjoisosa 12–18; keskiosa 19 – 28, 30; eteläosa 29, 32–35 (Kuva 1).

Kivijärvi pintasedimentti 0 - 2 cm 2015												
Alue	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Pohjoisosa	1.22	6	200	1.01	1.2	18	21	44	7.8	1058	5107	2629
Keskiosa	1.43	6	133	0.71	1.2	25	15	28	16.4	738	5887	4338
Eteläosa	0.91	5	197	0.56	1.0	19	19	42	8.6	1114	6053	2577
Alue	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	V	Zn	U	SPC
Pohjoisosa	3	1.22	442	2534	29	2.67	33	501	57	581	7	1414
Keskiosa	2	2.05	748	1383	14	3.20	23	328	36	596	41	2754
Eteläosa	2	3.48	447	1805	18	5.21	23	415	39	429	8	3482

Taulukko 4. Kivijärven luonnontilaisen sedimentin koostumus syvyydellä 19 – 20 cm pisteessä 29. Pitoisuudet mg/kg. Al, Ca, Fe, Na ja S-pitoisuudet %:na.

Kivijärvi sedimentti 19 - 20 cm 2015												
Alue	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Eteläosa	0.8	<5	114	0.33	<1	3.7	18	14	1.3	304	1840	773
	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	V	Zn	U	
Eteläosa	2	1.00	7	1230	25	0.92	18	302	42	30	1.06	

Taulukko 5. Valikoitujen alkuaineiden pitoisuuksia Kivijärven alusvedessä (AV) ja huokosvedessä (HV) Kivijärven eteläsyvänteellä pisteen 29 kohdalla (Näyte VE_JEM\$-2017-21). Alusvesinäyte on otettu välittömästi sedimentin yläpuolelta. Alkuaineiden Al-Zn pitoisuudet µg/l ja alkuaineiden Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na ja S- pitoisuudet mg/l.

Kivijärvi alusvesi/huokosvesi huhtikuu 2017												
	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Ni	P	Pb	
AV	383	0.7	51	<0.02	5	0.9	0.12	137	3	538	<0.05	
HV 0 - 5 cm	288	0.3	46	<0.02	4	3.2	0.16	124	24	531	<0.05	
HV 15 - 18 cm	100	<0.05	54	<0.02	8	1.6	0.11	62	1	214	<0.05	
	U	V	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S		
AV	2.5	8	3	130	67	7	139	40	1580	1690		
HV 0 - 5 cm	1.3	7	12	121	63	7	127	35	1520	1570		
HV 15 - 18 cm	0.1	1	11	62	137	5	63	14	949	958		

Taulukko 6. Hietasen pintasedimenttien (0–2 cm) keskikoostumus

Hietanen 2015 0 - 2 cm											
Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	
1.10	7	118	0.25	<1	11	32	15	4.8	1753	4053	
Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	V	Zn	
2209	2	0.01	19	1334	14	0.08	14	814	49	57	

Liite 2. Tutkimusjärvet ja niiden sijainti maakunnittain.

Taulukko 1. Kaivostoiminnan vaikutusalueen järvet on merkitty KV-kirjainmerkinnällä ja vertailujärvet on merkitty V-kirjaimella.

V =vertailujärvi		
KV =kaivosvaikutusjärvi	näytteenottojärvet	paikkakunta, maakunta
V	Iso Musta	Leppävirta, Pohjois-Savo
V	Kiantajärvi	Sotkamo, Kainuu
V	Parkkimajärvi	Pyhäjärvi, Pohjois-Pohjanmaa
V	Pielavesi	Pielavesi, Pohjois-Pohjanmaa
V	Saarijärvi	Kaavi, Pohjois-Savo
V	Sapsojärvi	Sotkamo, Kainuu
V	Särkijärvi	Leppävirta, Pohjois-Savo
V	Ukonjärvi	Sotkamo, Kainuu
V	Älänne	Sotkamo, Kainuu
KV	Kalliojärvi	Sotkamo, Kainuu
KV	Jormasjärvi	Sotkamo, Kainuu
KV	Kiltuanjärvi	Sonkajärvi, Pohjois-Savo
KV	Kivijärvi	Sotkamo, Kainuu
KV	Laakajärvi	Sotkamo - Sonkajärvi, Kainuu - Pohjois-Savo
KV	Nuasjärvi	Sotkamo, Kainuu
KV	Petkellahti, Retunen	Kaavi, Pohjois-Savo
KV	Pyhäjärvi, Isoselkä	Pyhäsalmi, Pohjois-Pohjanmaa
KV	Pyhäjärvi, Junttiselkä	Pyhäsalmi, Pohjois-Pohjanmaa
KV - lievä	Pyhäjärvi, Kirkkoselkä	Pyhäsalmi, Pohjois-Pohjanmaa
KV	Sysmäjärvi	Outokumpu, Pohjois-Karjala
KV	Valkeinen	Leppävirta, Pohjois-Savo

Taulukko 2. Vertailujärviparit: vasemmalla puolella ovat vertailujärvet (esim. Kiantajärvi) ja oikealla puolella ovat kaivostoiminnan vaikutusalueen järvet, kuten Jormasjärvi.

Vertailujärviparit
Kiantajärvi - Jormasjärvi
Sapsojärvi - Nuasjärvi
Parkkimajärvi – Pyhäjärven Junttiselkä
Pielavesi – Pyhäjärven Isoselkä ja Kirkkoselkä
Iso-Musta / Särkijärvi - Valkeinen
Saarijärvi - Petkellahti
Älänne- Laakajärvi
Ukonjärvi - Kivijärvi

Liite 3a. Kaivosvaikutteisten ja vertailujärvien alusvesien, huokosvesien ja sedimentin kootut analyysitulokset.

Taulukko 1. Kaivosvaikutteisten järvien alusvesien kootut analyysitulokset. Näytteet on kerätty vuosina 2013–2017. Suurimassa osassa järviä tulokset edustavat usean näytteenottokerran pohjalta määritettyä mediaanitulosta. Yhdistettyjen näytteenottokertojen määrä on sulkeissa järven nimen perässä. Taulukon alaosa koostuu kullekin alkua-aineelle lasketuista tilastollisista tunnusluvuista. Alle määritysrajan jääneitä arvoja ei ole huomioitu tilastollisten tunnuslukujen laskennassa ja ne ovat merkitty pienempi kuin (<)–merkillä ylemmässä taulukossa. 139M-analyysi on suodatettujen vesinäytteiden monimetallimääritys ICP-MS- tai ICP-OES-tekniikoilla.

Muuttuja	Al	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	I	Li	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	Sb	Sr	U	V	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	Si
Analyysi	139M (ICP-MS)																					139P (ICP-OES)						
Yksikkö	µg/l																					mg/l						
Jormasjärvi (1 kpl)	192	0,54	30,1	4,16	0,04	4,65	1,77	0,66	4,87	6,11	3970	<0,02	8,62	55,3	0,53	3,28	<2	41,4	0,1	1,4	20,6	25,5	12,6	1,28	3,71	25,5	43,4	4,76
Pyhäjärvi, Junttisellä (3 kpl)	65,2	0,62	16,3		0,06	1,42	0,38	3,01	5,04	10	380	0,2	1,26	109	0,15	3,69	1,69	125	0,07	0,24	21	88,9	6	2,49	6,34	7,4	83,6	1,95
Pyhäjärvi, Kirkkoselkä (3 kpl)	20,8	0,46	8,73	0,02	0,02	0,08	0,28	7,84	3,32	0,96	58,3	0,06	0,76	18,3	0,08	1,75	2,19	23,2	0,05	0,15	8,52	3,41	0,09	1,01	1,49	1,87	1,62	0,51
Kivijärvi (1 kpl)	340	<0,05	45,2	2,52	<0,02	4,89	1,08	<0,1	30,5	132	55400	<0,02	2,66	406	0,18	29,3	<2	383	2,78	6,74	3,39	194	66	6,75	213	2110	2170	9,42
Laakajärvi (2 kpl)	179	0,17	12,2	0,26	0,05	0,15	0,58	1,45	2,22	1,46	308	0,08	3,15	24,9	0,36	1,57	2,91	20,6	0,09	0,48	10,4	7,68	0,82	0,53	3,42	12,7	17,8	3,69
Nuasjärvi (6 kpl)	73,1	0,4	17,4	2,57	0,02	0,53	0,49	0,71	4,13	1,25	1018	0,32	2,46	78,6	0,17	1,93		20,8	0,06	0,41	6,40	9,3	0,94	0,95	2,28	5,22	6,5	3,74
Sysmäjärvi (2 kpl)	9,02	0,27	29,4	0,03	0,06	43,2	0,44	1,97	4,44		714	0,07	107	16,5	0,09	12,1	4,67	185	0,04	0,09	125	56,8	0,15	8,15	58,1	39,8	112	12,4
Valkeinen (9 kpl)	20,3	0,14	53,1	0,05	0,93	0,13	0,96	0,47	14,0	1,46	1040	0,05	7,13	312	0,08	4,59	0,28	180	0,02	0,25	5,28	46,5	0,31	8,28	44,9	4,76	103	3,15
n (kpl)	8	7	8	7	7	8	8	7	8	7	8	6	8	8	8	8	5	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Min	9,02	0,14	8,73	0,02	0,02	0,08	0,28	0,47	2,22	0,96	58,3	0,05	0,76	16,5	0,08	1,57	0,28	20,6	0,02	0,09	3,39	3,41	0,09	0,53	1,49	1,87	1,62	0,51
Q1	20,7	0,22	15,3	0,04	0,03	0,15	0,43	0,69	3,93	1,36	362	0,06	2,16	23,3	0,09	1,88	1,69	22,6	0,05	0,22	6,12	8,90	0,27	0,99	3,14	5,11	15,0	2,85
Mediaani	69,2	0,4	23,4	0,26	0,05	0,98	0,53	1,45	4,66	1,46	866	0,08	2,91	67,0	0,16	3,49	2,19	83,2	0,07	0,33	9,46	36	0,88	1,89	5,03	10,0	63,5	3,72
Q3	182	0,5	33,9	2,55	0,06	4,71	0,99	2,49	7,27	8,06	1773	0,17	7,50	160	0,23	6,47	2,91	181	0,09	0,71	20,7	64,8	7,65	7,1	48,2	29,1	105	5,93
Max	340	0,62	53,1	4,16	0,93	43,2	1,77	7,84	30,5	132	55400	0,32	107	406	0,53	29,3	4,67	383	2,78	6,74	125	194	66	8,28	213	2110	2170	12,4
Keskihajonta	108	0,17	14,9	1,56	0,31	13,9	0,47	2,41	8,95	45,1	18005	0,10	34,3	139	0,15	8,92	1,45	118	0,90	2,12	38,3	59,6	21,2	3,21	68,0	693	701	3,72
Vaihteluväli	331	0,49	44,4	4,14	0,91	43,1	1,49	7,37	28,3	131	55342	0,27	106	390	0,46	27,7	4,39	362	2,76	6,65	122	191	65,9	7,76	212	2108	2168	11,9

Taulukko 2. Kaivosvaikutteisten järvien huokosvesistä kootut analyysitulokset. Näytteet on kerätty vuosina 2013–2017. Suurimmassa osassa järviä tulokset edustavat usean näytteenottokerran pohjalta määritettyä mediaanitulosta. Yhdistettyjen näytteenottokertojen määrä on sulkeissa järven nimen perässä. Taulukon alaosa koostuu kullekin alkuaineelle lasketuista tilastollisista tunnusluvuista. Alle määrittämissä jätteistä arvoja ei ole huomioitu tilastollisten tunnuslukujen laskennassa ja ne ovat merkitty pienempi kuin (<) -merkillä. 139M-analyysi on suodatettujen vesinäytteiden monimetallimääritys ICP-MS- tai ICP-OES-tekniikoilla.

Muuttuja	Al	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	I	Li	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	Sb	Sr	U	V	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	Si	
Analyysi	139M (ICP-MS)																					139P (ICP-OES)							
Yksikkö	µg/l																					mg/l							
Jormasjärvi (1 kpl)	110	0,28	19	3,96	0,04	1,42	0,34	0,65	3,86	6,32	964	<0,02	7,76	22,3	0,27	3,11	<2	39,4	0,1	0,64	24,1	26,4	3,11	1,11	3,64	24,4	41,9	3,39	
Pyhäjärvi, Junttisellä (4 kpl)	80,2	3,32	22,5	1,3		0,82	1,06	1,25	4,26	4,78	710	0,48	0,63	308	0,12	2,60	1,45	103	0,12	2,89	7,61	74	20,7	2,29	5,59	6,53	62,9	5,34	
Pyhäjärvi, Isoselkä (1 kpl)	<200	6,98	70,6	0,7	<0,02	0,83	0,78	1,4	6,52	1,16	5790	<0,02	0,61	3630000	0,8	2,38	<2	26,7	0,06	1,41	10,7	3,82	9,34	2,26	1,41	2,53	<1	7,97	
Pyhäjärvi, Kirkkoselkä (3 kpl)	123	4,1	50,1	0,02	0,05	1,59	0,5	1,82	7,22	0,96	4170	0,81	0,75	47,9	0,61	2,53	1,79	38,4	0,12	1,74	17	5,74	12,2	1,37	2,08	2,63	1,07	5,38	
Kivijärvi (2 kpl)	275	0,28	47,0	2,15		3,96	2,41	0,45	19,8	87,5	29900		16,9	421	0,12	21,5		316	1,54	5,50	7,91	48,1	47,5	6,20	127	1202	1186	9,76	
Laakajärvi (2 kpl)	62,6	0,33	26,4	0,02		0,64	0,44	0,33	2,48	1,4	2810	0,05	1,19	131	0,07	1,47	2,06	17,9	0,04	0,97	3,37	4,96	8,13	0,52	2,69	12,0	14,5	6,36	
Nuasjärvi (14 kpl)	149	6,91	74,9	1,95	0,06	2,44	2,15	0,53	8	2,64	5065	0,44	2,30	330	0,49	3,14		30,1	0,09	3,99	8,82	10,4	18,0	1,12	3,06	8,77	9,28	8,52	
Retunen, Petkellahti (1 kpl)	73,2	0,55	50,4	3,05	<0,02	12,6	1,26	1,1	9,24	4,3	4030	<0,02	7,2	40,9	0,13	4,59	<2	86,5	1,98	7,32	5,14	52,7	46,9	2,52	27,6	3,21	54,1	10,7	
Kalliojärvi (1 kpl)	117	0,25	30,5	1,38	0,02	4,4	3,22	0,76	4,22	4,94	4710	<0,02	4,38	48,9	0,17	2,9	<2	38,4	0,09	1,57	6,51	21,5	15,4	1,19	2,98	27,9	39,9	4,97	
Sysmäjärvi (1 kpl)	16	10,6	85,9	0,02	<0,02	23,6	0,86	1,12	23,1	10	1350	1,63	33,7	44,6	0,12	11,2	3,42	222	0,3	2,87	20	48,2	45,8	6,16	48,7	22	71,4	20,2	
Valkeinen (9 kpl)	125	0,46	71,5		0,04	0,3	0,78	0,36	10,4	1,55	2230	0,04	4,34	926	0,08	4,72	2,03	159	0,1	0,54	4,66	44,9	5,26	7,9	45,2	4,99	75,7	10,2	
n (kpl)	10	11	11	10	5	11	11	11	11	11	11	6	11	11	11	11	5	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	10	11
Min	16,0	0,25	19,0	0,02	0,02	0,30	0,34	0,33	2,48	0,96	710	0,04	0,61	22,3	0,07	1,47	1,45	17,9	0,04	0,54	3,37	3,82	3,11	0,52	1,41	2,53	1,07	3,39	
Q1	75,0	0,31	28,4	0,19	0,04	0,82	0,64	0,49	4,24	1,48	1790	0,15	0,97	46,3	0,12	2,56	1,79	34,2	0,09	1,19	5,83	8,07	8,73	1,15	2,84	4,10	20,9	5,36	
Mediaani	114	0,55	50,1	1,34	0,04	1,59	0,86	0,76	7,22	4,30	4030	0,46	4,34	131	0,13	3,11	2,03	39,4	0,10	1,74	7,91	26,4	15,4	2,26	3,64	8,77	48,0	7,97	
Q3	125	5,50	71,1	2,10	0,05	4,18	1,70	1,19	9,82	5,63	4888	0,72	7,48	375	0,38	4,66	2,06	131	0,21	3,44	13,9	48,1	33,3	4,34	36,4	23,2	69,3	9,98	
Max	275	10,6	85,9	3,96	0,06	23,6	3,22	1,82	23,1	87,5	29900	1,63	33,7	3630000	0,80	21,5	3,42	316	1,98	7,32	24,1	74,0	47,5	7,90	127	1202	1186	20,2	
Keskihajonta	65,1	3,46	22,3	1,28	0,01	6,82	0,89	0,46	6,34	24,2	7855	0,54	9,54	1043485	0,24	5,64	0,67	92,1	0,65	2,06	6,50	22,7	16,4	2,43	36,6	342	344	4,36	
Vaihteluväli	259	10,4	66,9	3,94	0,04	23,3	2,88	1,49	20,6	86,5	29190	1,59	33,1	3629978	0,73	20,0	1,97	298	1,94	6,78	20,7	70,2	44,3	7,38	125	1199	1185	16,8	

Taulukko 3. Kaivosvaikutteisten järvien sedimenteistä kootut analyysitulokset. Näytteet on kerätty vuosina 2013–2017. Suurimmassa osassa järviä tulokset edustavat usean näytteenottokerran pohjalta määritettyä mediaanitulosta. Yhdistettyjen näytteenottokertojen määrä on sulkeissa järven nimen perässä. Taulukon alaosa koostuu kullekin alkuaineelle lasketuista tilastollisista tunnusluvuista. Alle määrittäysrajan jääneitä arvoja ei ole huomioitu tilastollisten tunnuslukujen laskennassa ja ne ovat merkitty pienempi kuin (<) –merkillä. 503M-analyysi on typpihappoliuotus ICP-MS- tai ICP-OES-tekniikoilla sedimenttien monimetallimäärittystä varten. 820L-analyysi on hiilen (C) ja typen (N) määrittäys pyrolyytisesti.

Muuttuja	As	Be	Cd	Rb	Se	U	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	V	Zn	C	N
Analyysi	Yhd.				503M (ICP-MS)		503P (ICP-OES)																				820L	
Yksikkö	mg/kg				mg/kg		mg/kg																				%	
Jormasjärvi (1 kpl)	12,1	1,04	4,24	17,9	2,82	3,54	22400	203	12300	52,2	42,1	48,2	108000	2470	11,9	4480	6690	903	142	2200	25,9	5010	37,7	925	74,7	497		
Pyhäjärvi, Junttiselkä (4 kpl)	15,3	0,93	1,96	36,2	4,95	3,24	26650	133	9585	15,6	54,1	137	49050	4505	28,7	7250	443,5	500,5	25,9	2220	29,8	7485	38,6	1440	67,4	415	8,3	0,8
Pyhäjärvi, Isoselkä (1 kpl)	39	0,9	0,9				22000	237	3160	15,8	45,2	52,2	69400	2490		5340	4330	248	27,2	1730	30,6	1990	25,5	974	68,5	235	7,14	0,71
Pyhäjärvi, Kirkkoselkä (5 kpl)	20,9	1,18	3,36	38,8	2,16	3,11	30300	233	5100	20,8	56,4	248	70600	4150	28,8	7080	2370	388	29,9	1490	55,7	1830	38,9	1240	72,9	839	7,56	0,7
Kivijärvi (2 kpl)	8,32	0,46	1,87	10,9	2,38	5,69	11800	197	9900	20,0	25,0	44,4	57800	1450	7,71	6045	2615	17150	378	1865	36,3	37700	35,0	610,5	53,8	526	21,6	1,7
Laakajärvi (25 kpl)	7,7	0,46	1,4	2,77	1,88	1,34	12200	144	3600	28,1	21	22,1	51800	685	3,29	1520	2830	401	23,2	1680	46,3	5550	21,3	337	50,6	146	12,6	1,06
Nuasjärvi (20 kpl)	22,7	0,69	1,65	20,7	1,36	2,09	21200	223	7175	32,1	62,2	28,9	60100	2660	13,3	6505	2935	559	98	2130	28,0	7560	30,5	1165	75	299		
Retunen, Petkellahti (1 kpl)	11,5	0,87	<1				17600	169	13500	251	32,4	101	123000	2110		6130	3010	318	456	2320	28	28400	35,1	780	67,1	1750	15,3	1,03
Kalliojärvi (1 kpl)	7,92	0,98	2,62				21900	179	11200	45,5	45,9	41,8	69500	2660		5920	3580	746	158	1680	25,1	6490	35,7	1270	72,5	491	15	0,90
Sysmäjärvi (1 kpl)	47,5	0,71	0,77	27,2	2,62	1,91	20400	145	7450	99,4	59,7	86	90000	4450	20,6	9360	509	605	214	1110	16,8	5570	40,8	1190	58,1	881		
Kiltuanjärvi (1 kpl)	6,5	0,5	0,9				13100	184	4080	22,3	22,1	22,4	78800	613		1350	8360	206	28	2310	43,1	4470	22,4	402	75,3	135	17,9	1,2
Valkeinen (9 kpl)	12	0,7	1,4		6,1	1,49	13700	234	10200	130	41,1	75,3	52500	2040		7000	1420	317	1120	2190	53	48100	51,4	623	35,7	251	20,3	
n (kpl)	12	12	11	7	8	8	12	12	12	12	12	12	12	12	7	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	5	8
Min	6,5	0,46	0,77	2,77	1,36	1,34	11800	133	3160	15,6	21	22,1	49050	613	3,29	1350	444	206	23,2	1110	16,8	1830	21,3	337	35,7	135	6,73	0,7
Q1	8,22	0,64	1,15	14,4	2,09	1,81	13550	163	4845	20,6	30,5	38,6	56475	1893	9,81	5125	2133	318	27,8	1680	27,4	4875	29,3	620	57,0	247	7,16	0,78
Mediaani	1,72	0,19	0,38	11,6	0,73	0,47	1750	30,5	1685	5,04	9,54	16,5	7425	1280	6,52	3775	1689	112	4,6	570	10,6	3045	7,95	283	21,3	112	0,43	0,08
Q3	12,1	0,79	1,65	20,7	2,5	2,6	20800	190	8518	30,1	43,7	50,2	69450	2480	13,3	6088	2883	451	120	1998	30,2	6030	35,4	950	68,0	453	7,92	0,97
Max	3,83	0,15	0,5	6,3	0,41	0,80	7250	27,3	3673	9,51	13,1	11,6	12975	588	3,50	963	750	133	92,2	318	2,74	1155	6,15	330	10,9	206	0,77	0,19
Keskihajonta	21,4	0,94	2,29	31,7	3,35	3,32	22100	226	10450	64	54,6	89,8	81600	3033	24,7	7020	3768	640	255	2205	43,9	12770	38,6	1203	73,4	604	15,2	1,10
Vaihteluväli	9,3	0,16	0,64	11	0,85	0,72	1300	35,3	1933	33,9	11,0	39,6	12150	553	11,4	933	885	190	135	208	13,7	6740	3,24	253	5,4	151	7,28	0,13

Taulukko 4. Vertailujärvien alusvesistä kootut analyysitulokset. Näytteet on kerätty vuosina 2013–2017. Kaikki tulokset edustavat kahden näytteenottokerran tuloksista lasketua keskiarvoa. Yhdistettyjen näytteenottokertojen määrä on sulkeissa järven nimen perässä. Taulukon alaosa koostuu kullekin alkuaineelle lasketuista tilastollisista tunnusluvuista. 139M-analyysi on suodatettujen vesinäytteiden monimetallimääritys ICP-MS- tai ICP-OES-tekniikoilla. 143R-analyysi on kloridin (Cl) ja sulfaatin (SO₄) määrittäminen ionikromatografisesti (SFS-EN ISO 10304-1).

Muuttuja	Al	As	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Ni	P	Pb	Rb	Sr	U	V	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	Si	K	Mn	Cl	SO ₄
Analyysi	139M (ICP-MS)															139P (ICP-OES)					Yhd.	Yhd.	143R	
Yksikkö	µg/l															mg/l					mg/l	µg/l	mg/l	
Kiantajärvi (2 kpl)	259	0,7	24,7	3,13	0,77	1,46	0,53	2	49,6	0,88	1,93	17,7	0,19	2,29	5,46	2,96	7,27	1,21	1,16	3,85	0,51	4146		
Parkkimajärvi (2 kpl)	58,9	2,41	49,9	1,43	0,79	2,45	0,99	0,74	38,3	0,39	1,75	36,5	0,05	1,09	5,62	6,22	11,8	2,17	1,99	1,75	1,31	2248	1,84	1,19
Sapsojärvi (2 kpl)	186	0,31	29,2	0,58	0,66	1,03	0,45	1,29	32,9	0,69	1,49	14,9	0,10	1,12	8,08	2,76	2,11	1,35	1,07	3,81	0,67	73,5	0,84	2
n (kpl)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2
Min	58,9	0,31	24,7	0,58	0,66	1,03	0,45	0,74	32,9	0,39	1,49	14,9	0,05	1,09	5,46	2,76	2,11	1,21	1,07	1,75	0,51	73,5	0,84	1,19
Q1	122	0,51	26,9	1,00	0,72	1,24	0,49	1,01	35,6	0,54	1,62	16,3	0,07	1,10	5,54	2,86	4,69	1,28	1,12	2,78	0,59	1161	1,09	1,39
Mediaani	186	0,70	29,2	1,43	0,77	1,46	0,53	1,29	38,3	0,69	1,75	17,7	0,10	1,12	5,62	2,96	7,27	1,35	1,16	3,81	0,67	2248	1,34	1,59
Q3	222	1,55	39,5	2,28	0,78	1,95	0,76	1,65	43,9	0,78	1,84	27,1	0,14	1,70	6,85	4,59	9,52	1,76	1,58	3,83	0,99	3197	1,59	1,80
Max	259	2,41	49,9	3,13	0,79	2,45	0,99	2,00	49,6	0,88	1,93	36,5	0,19	2,29	8,08	6,22	11,8	2,17	1,99	3,85	1,31	4146	1,84	2,00
Keskihajonta	82,5	0,91	11,0	1,06	0,06	0,59	0,24	0,52	6,94	0,20	0,18	9,59	0,06	0,56	1,20	1,59	3,95	0,43	0,41	0,98	0,34	1664	0,50	0,41
Vaihteluväli	200	2,10	25,2	2,55	0,13	1,42	0,55	1,27	16,7	0,49	0,44	21,6	0,14	1,20	2,62	3,46	9,67	0,97	0,92	2,10	0,80	4072	1,00	0,82

Taulukko 5. Vertailujärvien huokosvesistä kootut analyysitulokset. Näytteet on kerätty vuosina 2013–2017. Suurimmassa osassa järviä tulokset edustavat usean näytteenotto-kerran pohjalta määritettyä mediaanitulosta. Yhdistettyjen näytteenottokertojen määrä on sulkeissa järven nimen perässä. Taulukon alaosa koostuu kullekin alkuaineelle las-ketuista tilastollisista tunnusluvuista. Alle määrittämissä jätettä arvoja (ylemmässä taulukossa merkattu pienempi kuin –merkillä) ei ole huomioitu tilastollisten tunnuslukujen laskennassa. 139M-analyysi on suodatettujen vesinäytteiden monimetallimääritys ICP-MS- tai ICP-OES-tekniikoilla. 143R-analyysi on kloridin (Cl) ja sulfaatin (SO₄) määrittäminen ionikromatografisesti (SFS-EN ISO 10304-1).

Muuttuja	Al	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	I	Li	Ni	Pb	Rb	Sr	U	V	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	K	Mn	P	SO ₄	NO ₃
Analyysi	139M (ICP-MS)																	139P (ICP-OES)						Yhd.	Yhd.		143R	
Yksikkö	µg/l																	mg/l						mg/l	µg/l		mg/l	
Iso-Musta (1 kpl)	125	1,42	54,1	2,56	0,05	2,89	1,99	3,43	5,52	0,76	0,88	5750	3,62	21,7	0,68	2,29	27,5	0,06	2,73	6,65	4,19	11,6	0,76	0,89	2,53	4,14	0,79	1,3
Kiantajärvi (2 kpl)	269	2,56	46,9	6,36		3,15	2,52	0,98	6,03	1,09	0,66	8010	1,59	207	1,27	3,25	27,9	0,30	8,24	8,61	4,71	19	1,09	1,68	1,2	6,62		
Parkkimajärvi (3 kpl)	42,3	2,42	52,3	0,55	0,05	1,07	1,02	0,87	3,6	1,49	1,21	4770	0,54	47	0,6	1,8	48,7	0,03	0,83	9,31	7,82	15,5	1,49	3,4	2,32	3,92	0,86	0,52
Pielavesi (2 kpl)	255	2,83	52,0			1,42	1,04	0,79	4,77	1,36	1,12	5,11	1,10	4630	1,29	2,28	30,9	0,1	2,02	11,5	3,83	6,71	1,36	1,53	1,98	4,68	2,05	0,46
Saarijärvi (1 kpl)	309	0,61	22,9	2,49	0,03	4,03	1,28	1,72	3,13	0,57	0,4	1760	2,6	72,1	2,04	1,43	17,4	0,13	5,78	7,91	3,14	11	0,57	1,06	1	4,52	2	0,51
Sapsojärvi (2 kpl)	295	1,85	49,2	2,43	0,05	3,47	3,13	1,19	6,24	0,88	0,49	1874	2,02	210	3,18	2,1	22,5	0,21	6,95	16,6	4,05	14,9	0,88	1,67	1,18	5,97	1,29	2850
Särkijärvi (1 kpl)	159	1,28	80,6	1,7	0,04	2,37	1	1,81	6,95	1,97	1,27	4410	4,88	27,5	0,93	3,15	50,9	0,12	2,69	4,87	6,81	15,6	1,97	1,7	3,09	5,5	2,7	0,47
Äläne (1 kpl)	143	0,11	8,62	0,55	0,03	1,32	1,27	1,02	3,03	0,35	0,36	1040	0,51	<20	1,99	0,8	11	0,03	0,83	4,9	1,38	5,45	0,35	0,32	0,89	2,06	0,73	0,74
Ukonjärvi (1 kpl)	<200	0,28	23,2	<0,5	<0,02	1,1	0,82	0,37	<2	0,29	0,3	0,41	0,62	<0,05	0,7	0,59	4,11	0,02	1,25	10,8	0,83	2,52	0,29	0,31	0,64	3,34	0,83	0,52
n (kpl)	8	9	9	7	6	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	7	8	8
Min	42,3	0,11	8,62	0,55	0,03	1,07	0,82	0,37	3,03	0,3	0,51	0,6	0,59	4,11	0,02	0,83	4,87	0,83	2,52	0,29	0,31	0,64	2,06	0,29	0,41	21,7	0,73	0,46
Q1	139	0,61	23,2	1,13	0,03	1,32	1,02	0,87	3,48	0,4	0,62	0,7	1,43	17,4	0,03	1,25	6,65	3,14	6,71	0,57	0,89	1	3,92	0,57	1040	37,3	0,82	0,5
Mediaani	207	1,42	49,2	2,43	0,05	2,37	1,27	1,02	5,15	0,66	1,59	1,27	2,1	27,5	0,1	2,69	8,61	4,05	11,6	0,88	1,53	1,2	4,52	0,88	1874	72,1	1,07	0,52
Q3	275	2,42	52,3	2,53	0,05	3,15	1,99	1,72	6,08	1,12	2,6	1,99	2,29	30,9	0,13	5,78	10,8	4,71	15,5	1,36	1,68	2,32	5,5	1,36	4770	208	2,01	0,88
Max	309	2,83	80,6	6,36	0,05	4,03	3,13	3,43	6,95	1,27	4,88	3,18	3,25	50,9	0,30	8,24	16,6	7,82	19	1,97	3,4	3,09	6,62	1,97	8010	4630	2,7	2850
Keskihajonta	89,5	0,95	20,4	1,81	0,009	1,06	0,76	0,85	1,41	0,36	1,43	0,80	0,87	14,7	0,09	2,63	3,46	2,13	5,17	0,53	0,88	0,81	1,31	0,53	2632	1588	0,70	942
Vaihteluväli	267	2,72	72,0	5,81	0,02	2,96	2,31	3,06	3,92	0,97	4,37	2,58	2,66	46,8	0,28	7,41	11,7	6,99	16,5	1,68	3,09	2,45	4,56	1,68	8010	4608	1,97	2850

Taulukko 6. Vertailujärvien sedimenteistä kootut analyysitulokset. Näytteet on kerätty vuosina 2013–2017. Suurimmassa osassa järviä tulokset edustavat usean näytteenotto-kerran pohjalta määritettyä mediaanitulosta. Yhdistettyjen näytteenotokertojen määrä on sulkeissa järven nimen perässä. Taulukon alaosa koostuu kullekin alkuaineelle las-ketuista tilastollisista tunnusluvuista. Alle määrittysrajan jääneitä arvoja (ylemmässä taulukossa merkattu pienempi kuin –merkillä) ei ole huomioitu tilastollisten tunnuslukujen laskennassa. 503M-analyysi on typpihappoliuotus ICP-MS- tai ICP-OES-tekniikoilla sedimenttien monimetallimääritystä varten. 820L-analyysi on hiilen (C) ja typen (N) määri-tys pyrolyytisesti.

Muuttuja	As	Cd	Se	U	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sr	Ti	V	Zn	C	N	
Analyysi	Yhd.		503M		503P																								820L
Yksikkö	mg/kg		mg/kg		mg/kg																								%
Iso-Musta (1 kpl)	9,63	<1			16300	304	3440		38,8	28,7	33,7	78600	991		1560	6200	174	83,8	2070	91,2		12300	26,7	475	70,6	210	20,7	1,63	
Kiantajärvi (2 kpl)	4,78	0,84	1,32	3,19	28600	215	5265		29,5	71,2	31,5	46700	3835	22,1	9010	2420	496	43,8	1450	27,7	34,2	1510	35,4	1730	77,9	155			
Parkkimajärvi (3 kpl)	13,2	1,13	1,83	2,43	27300	192	4420	0,9	18,6	52,2	34,8	50600	3380	23,7	5540	1670	302	27,7	1640	45,4	27,7	2640	34,7	1040	74,9	174	13,4	1,43	
Pielavesi (2 kpl)	20,5	1			25650	291	4215	1	25,6	52,9	37,5	86700	3390		6845	5640	300	34,7	2110	34		1330	35,8	1185	76,6	198	7,12	0,62	
Saarijärvi (1 kpl)	7,3	<1			22000	230	5380		29,4	45,5	38,4	63200	3300		6830	2000	409	45,3	2100	51,9		2600	33,3	1380	87	201	11,5	0,88	
Sapsojärvi (2 kpl)	6,43	0,89	1,3	2,34	21950	192	5015		21,0	67,4	29,8	50450	2850	15,7	7440	2765	399	44,1	1775	33,7	22,9	1720	31,8	1465	75,8	132			
Särkijärvi (1 kpl)	8,95	<1			20100	235	3920		29,3	38,4	41,1	56000	2490		4220	2260	278	88,1	1470	46,4		5280	31,5	976	56,8	207	11,7	1,22	
Ukonjärvi (1 kpl)	6,7	1,1			11500	212	3180	1,1	21,9	28,4	20,1	33900	579		1460	1960	125	25,2	2510	67,4		3760	25,6	385	74,2	112	23,5	1,67	
Älänne (1 kpl)	8,97	<1			25200	98,3	2920		11,3	34,2	18,9	85600	621		1140	1320	111	14,7	1950	53,9		1990	26,2	652	82,7	154	12,9	1,03	
n (kpl)	9	5	3	3	9	9	9	3	9	9	9	9	9	3	9	9	9	9	9	9	3	9	9	9	9	9	7	7	
Min	4,78	0,84	1,3	2,33	11500	98,3	2920	0,9	11,3	28,4	18,9	33900	579	15,7	1140	1320	111	14,7	1450	27,7	22,9	1330	25,6	385	56,8	112	7,12	0,62	
Q1	6,7	0,89	1,31	2,38	20100	192	3440	0,95	21,0	34,2	29,8	50450	991	18,9	1560	1960	174	27,7	1640	34	25,3	1720	26,7	652	74,2	154	11,6	0,96	
Mediaani	8,95	1	1,32	2,43	22000	215	4215	1	25,6	45,5	33,7	56000	2850	22,1	5540	2260	300	43,8	1950	46,4	27,7	2600	31,8	1040	75,8	174	12,9	1,22	
Q3	9,63	1,1	1,57	2,81	25650	235	5015	1,05	29,4	52,9	37,5	78600	3380	22,9	6845	2765	399	45,3	2100	53,9	30,9	3760	34,7	1380	77,9	201	17,1	1,53	
Max	20,5	1,13	1,83	3,19	28600	304	5380	1,1	38,8	71,2	41,1	86700	3835	23,7	9010	6200	496	88,1	2510	91,2	34,2	12300	35,8	1730	87	210	23,5	1,67	
Keskihajonta	4,45	0,11	0,24	0,38	5180	56,6	855	0,08	7,48	14,8	7,32	17521	1224	3,46	2766	1659	125	23,8	326	18,5	4,61	3267	3,84	434	7,93	33,4	5,27	0,36	
Vaihteluväli	15,7	0,29	0,53	0,86	17100	206	2460	0,2	27,5	42,8	22,2	52800	3256	8	7870	4880	385	73,4	1060	63,5	11,3	10970	10,2	1345	30,2	98	16,4	1,05	

Liite 3b. Vertailujärviparien alusveden, huokosveden ja pintasedimentin alkuaineiden pitoisuuksia (µg/l).

Taulukko 1. Vertailujärviparien alusveden alkuaineiden pitoisuuksia (µg/l). Vertailujärviparit ovat nähtävissä liitteessä 2 (*Järvien vertailuparit*). Alusvesituloksia on vain osasta tutkittuja järviä. Monialkuainemääritys suodatetuille alusvesille on tehty ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoilla.

alusvesi	Al µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	P µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l	Ca µg/l	Fe µg/l	K µg/l	Mg µg/l	Na µg/l	Si µg/l	S µg/l
Kiantajärvi, n=2	259	3,13	0,77	1,46	4146	2,00	49,6	0,88	5,46	2955	7265	505	1205	1160	500	3850
Jormasjärvi, n=1	192	4,65	1,77	0,66	3970	8,62	55,3	0,53	20,6	25500	12600	1280	3710	25500	43400	4760
Nuasjärvi, n=5	84,4	1,70	0,46	0,62	3124	3,35	23,7	0,22	7,55	16652	3244	830	3436	10756	3562	22220
Sapsojärvi, n=3	186	0,58	0,66	1,03	1597	1,29	21,5	0,69	8,08	2760	2110	670	1345	1070	3805	<500
Parkkimajärvi, n=2	58,9	1,43	0,45	2,45	2148	0,74	22	0,21	6	6220	11775	1305	2170	1990	1750	<500
Junttiselkä, n=4	91,5	1,21	0,49	1,92	528	1,52	83	0,12	14	166050	10328	4145	8730	12418	1975	157450

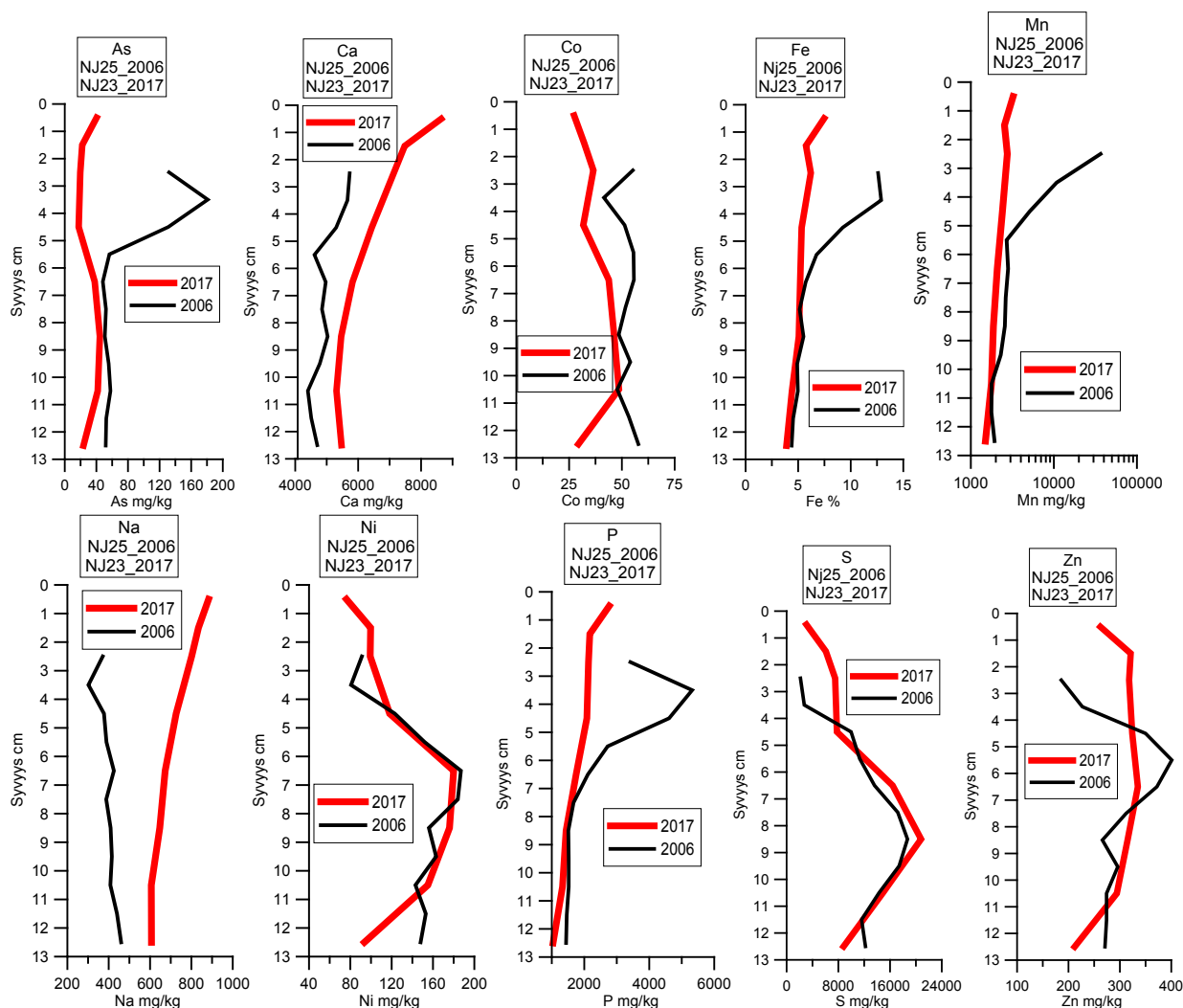
Taulukko 2. Vertailujärviparien huokosveden (0-6 cm) alkuaineiden pitoisuuksia (µg/l). Vertailujärviparit ovat nähtävissä liitteessä 2 (*Järvien vertailuparit*). Monialkuainemäärittäys suodatetuille huokosvesille on tehty ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoilla.

huokosvesi	Al µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	P µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l	Ca µg/l	Fe µg/l	K µg/l	Mg µg/l	Na µg/l	Si µg/l	S µg/l
Kiantajärvi, n=2	269	3,15	2,52	0,98	8010	1,59	207	1,27	8,61	4705	19000	1090	1680	1200	6615	<500
Jormasjärvi, n=1	110	1,42	0,34	0,65	964	7,76	22,3	0,27	24,1	26400	3110	1110	3640	24400	3390	41900
Nuasjärvi, n=10	185	2,99	2,63	0,70	6221	2,52	404	0,78	13,0	15033	18300	1069	3273	11535	7596	17651
Sapsojärvi, n=2	295	3,47	3,13	1,19	5440	2,02	210	3,18	16,6	4045	14850	875	1670	1175	5970	<500
Parkkimajärvi, n=3	61,5	1,74	1,07	0,77	4160	0,66	33,3	0,41	7,72	7807	17403	1567	2943	2373	3133	<500
Junttiselkä, n=4	144	1,28	1,21	1,57	781	1,00	275	0,15	7,60	103375	23310	3155	6273	8893	5433	86500
Pielavesi, n=2	255	1,42	1,04	0,785	5,11	1,095	4630	1,29	11,5	3825	6710	1360	1525	1975	4680	<500
Kirkkoselkä-Isoselkä, n=2	62,0	2,09	0,61	1,61	6610	1,73	47,9	0,50	13,9	7010	13870	1815	2660	2580	7590	785
Iso-Musta, n=2	121	2,80	1,92	3,34	5495	3,56	22,2	0,68	6,45	4265	11750	790	910	2535	4150	<500
Valkeinen, n=9	105	0,39	0,71	0,36	2289	5,15	1268	0,07	4,92	55289	2263	8906	53278	5432	9626	140400
Saarijärvi, n=1	309	4,03	1,28	1,72	1760	2,60	72,1	2,04	7,91	3140	11000	570	1060	1000	4520	<500
Petkellahti, n=1	73,2	12,6	1,26	1,10	4030	7,20	40,9	0,13	5,14	52700	46900	2520	27600	3210	10700	54100
Älänne, n=1	143	1,32	1,27	1,02	1040	0,51	10,0	1,99	4,94	1380	5450	350	320	890	2060	<500
Laakajärvi, n=2	62,6	0,64	0,44	0,33	2810	1,19	131	0,05	3,37	4955	8125	520	2690	12015	6355	14500
Ukonjärvi, n=1	100	1,10	0,82	0,37	410	0,62	12,5	0,70	10,8	830	2520	290	310	640	3340	<500
Kivijärvi, n=2	275	3,96	2,41	0,25	29900	16,9	421	0,12	7,91	48065	47450	6195	126850	1202000	9755	1186000

Taulukko 3. Vertailujärviparien pintasedimentin (0-6 cm) alkuaineiden pitoisuuksia (mg/kg). Vertailujärviparit ovat nähtävissä liitteessä 2 (*Järvien vertailuparit*). Monialkuainemääritys sedimentinäytteille on tehty typpihappoliuotuksella mikroaaltouunissa (US EPA 3051A) käyttäen ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoita.

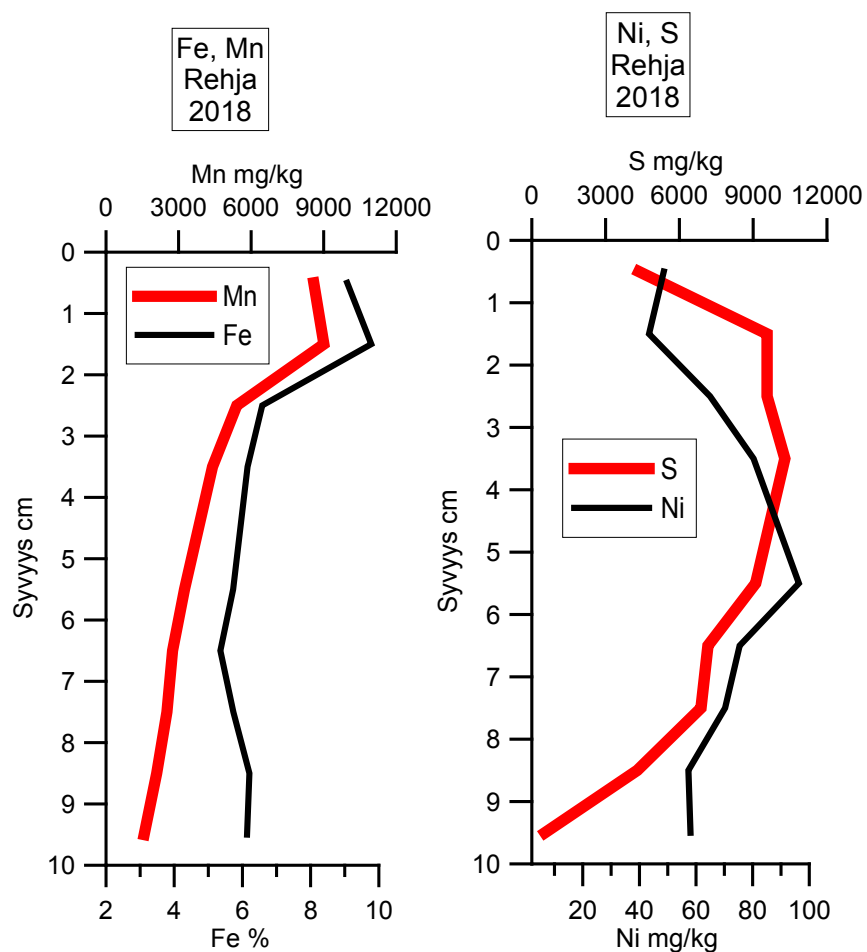
sedimentti	Al mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	K mg/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg	S mg/kg
Kiantajärvi, n=2	28600	29,5	71,2	31,5	2420	43,8	1450	27,7	155	5265	46700	3835	9010	496	1510
Jormasjärvi, n=1	22400	52,2	42,1	48,2	6690	142	2200	25,9	497	12300	108000	2470	4480	903	5010
Nuasjärvi, n=14/17	21065	30,0	62,5	28,2	3307	82,7	2329	27,4	269	7169	67594	2679	6438	581	6415
Sapsojärvi, n=3	21950	21,0	67,4	29,8	2765	44,1	1775	33,7	132	5015	50450	2850	7440	399	1720
Parkkimanjärvi, n=3	26700	18,7	53,0	35,6	1617	27,3	1623	46,4	177	4653	50600	3363	5547	326	2753
Junttiselkä, n=4	26025	15,2	53,3	142	457	26,2	2003	29,4	421	9848	46900	4260	7228	467	7500
Pielavesi, n=2	25650	25,6	52,9	37,5	5640	34,7	2110	34,000	198	4215	86700	3390	6845	300	1330
Kirkkoselkä-Isoselkä, n=4	27700	19,7	54,8	167	3038	29,0	1548	46,025	626	4458	70475	3638	6633	352	1890
Iso-Musta, n=2	16700	39,4	29,1	34,5	6290	85,2	2095	93,1	214	3505	80050	1006	1575	178	12500
Valkeinen, n=9	14233	163	38,7	74,9	1584	1294	2270	53,1	244	10283	62678	2024	6804	325	52233
Saarijärvi, n=1	22000	29,4	45,5	38,4	2000	45,3	2100	51,9	201	5380	63200	3300	6830	409	2600
Petkellahti, n=1	17600	251	32,4	101	3010	456	2320	28	1750	13500	123000	2110	6130	318	28400
Älänne, n=1	25200	11,3	34,2	18,9	1320	14,7	1950	53,9	154	2920	85600	621	1140	111	1990
Laakajärvi, n=4/13	12364	27,6	20,9	21,6	4601	28,3	1786	54,1	148	3560	58700	717	1572	418	5724
Ukonjärvi, n=1	11500	21,9	28,4	20,1	1960	25,2	2510	67,4	112	3180	33900	579	1460	125	3760
Kivijärvi, n=1-2	11800	20,0	25,0	44,4	2615	378	1865	36,3	526	9900	57800	1450	6045	17150	37700

Liite 4a. Nuasjärven sedimenttiprofiilit vuosilta 2006 ja 2017.



Näytteenottokohdat sijaitsevat syvänteessä missä on velvoitetarkkailupiste Nj23 (Mäkinen 2017). V. 2006 sedimentin pintaosassa on vielä tyypilliset As, Fe, Mn ja P-pitoisuusmaksimit. Sulfaattikuormitus on kuitenkin jatkunut v. 2017, jolloin As, Fe, Mn ja P on diffundoitunut alusveiteen. Kaivosalueelta on tullut myös lisäntynyttä Na, Ca-kuormitusta, minkä vuoksi pitoisuudet ovat nousseet ainakin 4 – 13 cm syvyyteen saakka verrattuna v. 2006 tilanteeseen. Näyteprofiilien vertikaalinen asema on sidottu 1980-luvulla syntyneen Ni-maksimin mukaan. V. 2006 Ni-maksimi on ollut 4 – 5 cm syvyydessä ja v. 2017 se on ollut Syvyysvälillä 5 – 7 cm.

Liite 4b. Sedimenttiprofiili Rehjan alueelta.



Sedimenttiprofiili Rehjan alueelta, josta on mitattu mm. Fe, Mn, Ni ja S-pitoisuudet. 1980-luvulla syntynyt Ni-maksimi sijoittuu samoille syvyyksille (5 – 6 cm) kuin pisteessä Nj23, ja pitoisuudet ovat kauttaaltaan pienempiä. Myös S-pitoisuus on alhaisempi Rehjan syvänteessä kuin pisteessä Nj23. Fe- Mn-pitoisuusmaksimit sedimentin pinnassa osoittavat alusvesi/sedimentti rajapinnan olevan hyvähappinen, eikä sulfaattikuormituskaan ole vähentänyt aineiden sitoutumista sedimentin pintaan, kuten pisteessä Nj23.

Liite 4c. Nuasjärven sedimentin alkuainepitoisuuksia

Taulukko 1. Kuvassa 45 esitettyjen näytenpisteiden valikoituja alkuainepitoisuuksia. Näytesyvyys 0–2 cm. Huomion-arvoista on, että v. 2005 otetuissa näytteissä Fe, Mn ja As-pitoisuudet ovat suurempia kuin kaivostoiminnan aikana otetuissa näytteissä. Pintasedimentin (NJ1 - NJ16) pitoisuustiedot raporteista Mäkinen & Kauppila (2005), Terrafame (2016) ja Terrafame (2018). Yksityiskohtaiset tiedot v. 2005 näytteistä: Mondo Minerals Oy ja pisteestä: NJ25_2006 (Mäkinen ym. 2010). Pisteet Nj23 ja Nj35 on otettu maaliskuussa 2017 (GTK).

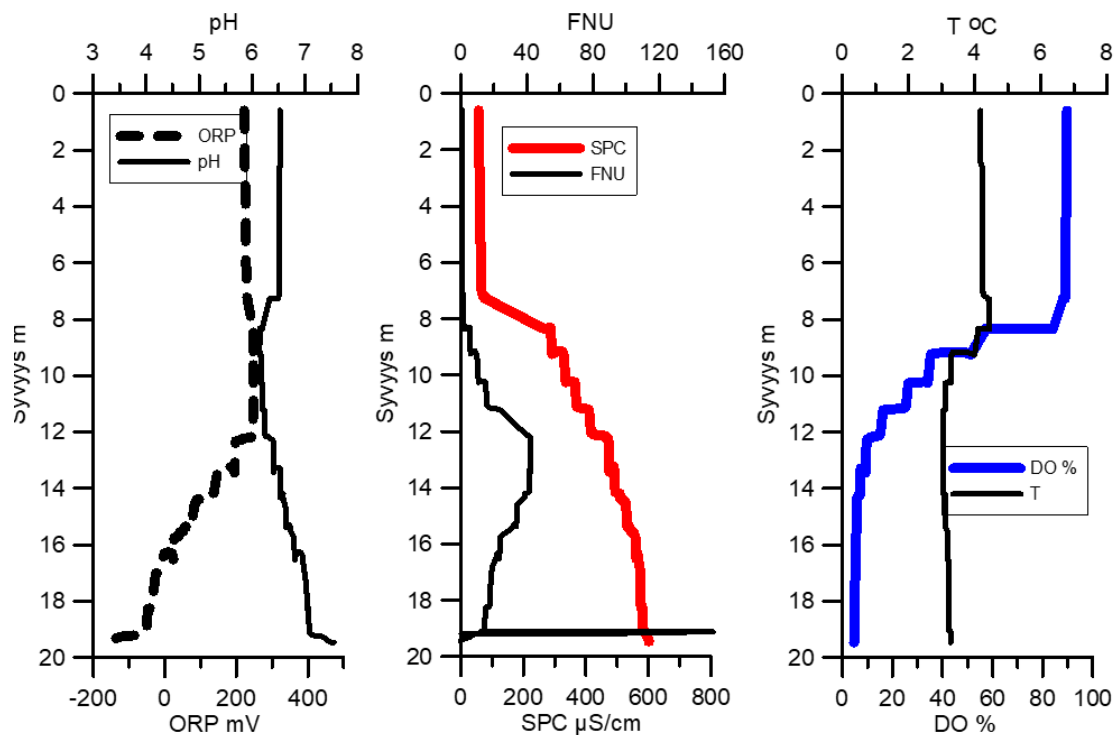
Näytenpiste	Al	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mn	Ni	S	Ti	V	Zn	As	Cd
NJ1_2005	1.7	5660	37	23	11.2	3240	9240	79	2940	913	70	263	89	1.4
NJ2_2005	1.9	5360	27	19	9.3	2830	22700	67	1140	1140	70	225	27	1.3
NJ3_2005	2.1	5300	17	22	5.6	3220	3500	51	1910	1350	75	187	9	0.9
NJ4_2005	1.9	5290	20	17	6.8	3390	5440	55	1320	1250	67	193	15	1.0
NJ5_2005	1.3	4250	53	17	9.6	2660	126000	175	733	766	56	395	36	1.6
Nj25_2006	1.6	5677	45	23	12.8	1982	17167	83	2584	894	78	217	169	1.4
Nj1_2015	1.8	4500	51	33	7.4	2500	5000	130	7300	1200	74	310	30	1.7
Nj2_2015	1.8	3800	27	28	5.5	2500	3600	65	2400	1700	67	200	10	1.2
Nj16_2015	1.9	4400	25	31	4.6	2700	2100	74	3700	1350	67	250	10	1.5
Nj1_2017	1.8	5600	25	24	6.4	2700	4600	56	2200	1900	65	190	14	1.4
Nj2_2017	1.5	4900	22	21	5.6	2400	4000	49	1900	1700	58	170	12	1.2
Nj16_2017	1.6	5600	20	22	5.6	2400	2000	52	1500	1900	59	160	12	1.1
Nj23_2017	2.2	7907	30	30	6.4	2751	2794	91	4961	1205	74	299	29	1.7
Nj35_2017	2.0	8525	31	8.3	2510	4135	680	62	7720	1100	79.3	234	24	1.4

Taulukko 2. Sedimentin huokosveden pitoisuuksia lopputalvesta ja kevätkierron jälkeen pisteessä Nj23. Useiden alkuaineiden pitoisuudet ovat vähintäänkin puolittuneet kevätkierron jälkeen verrattuna lopputalven pitoisuuksiin.

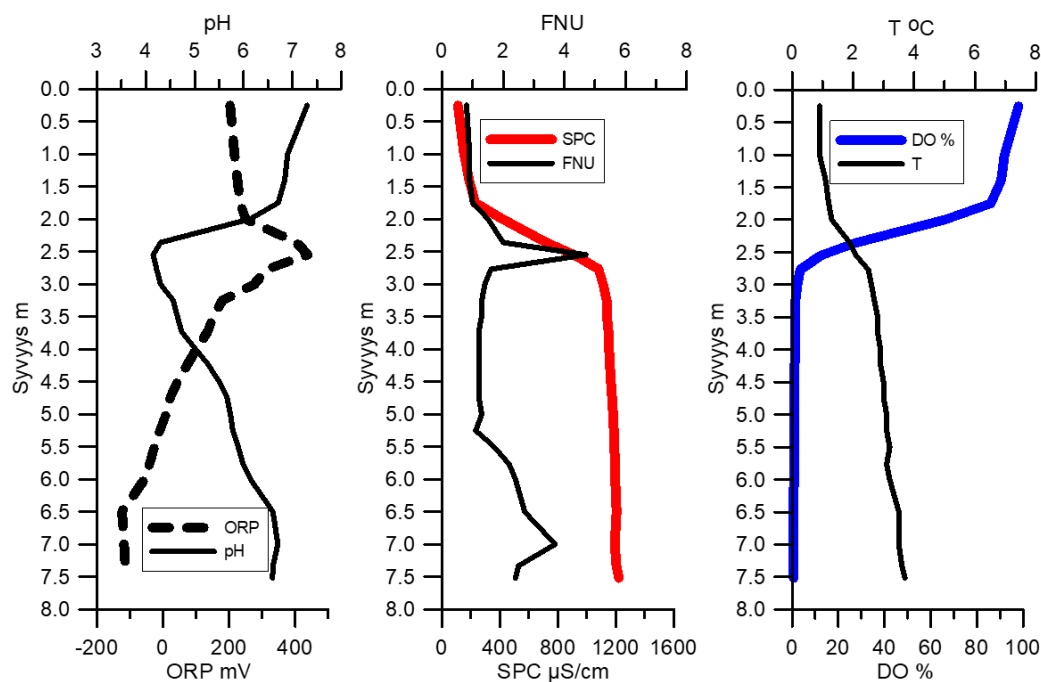
	Ca mg/l	Fe mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Na mg/l	S mg/l	Zn µg/l
Nj23_Talvi_2017	24	18	6	7	20	35	10
Nj23_Kesä_2017	9	9	2	3	7	8	20

Liite 5. Maaliskuun 2016 kenttämittausten tulokset viideltä kaivosvaikutteiselta järveltä, joiden kerrostuneisuuskehitys on häiriintynyt.

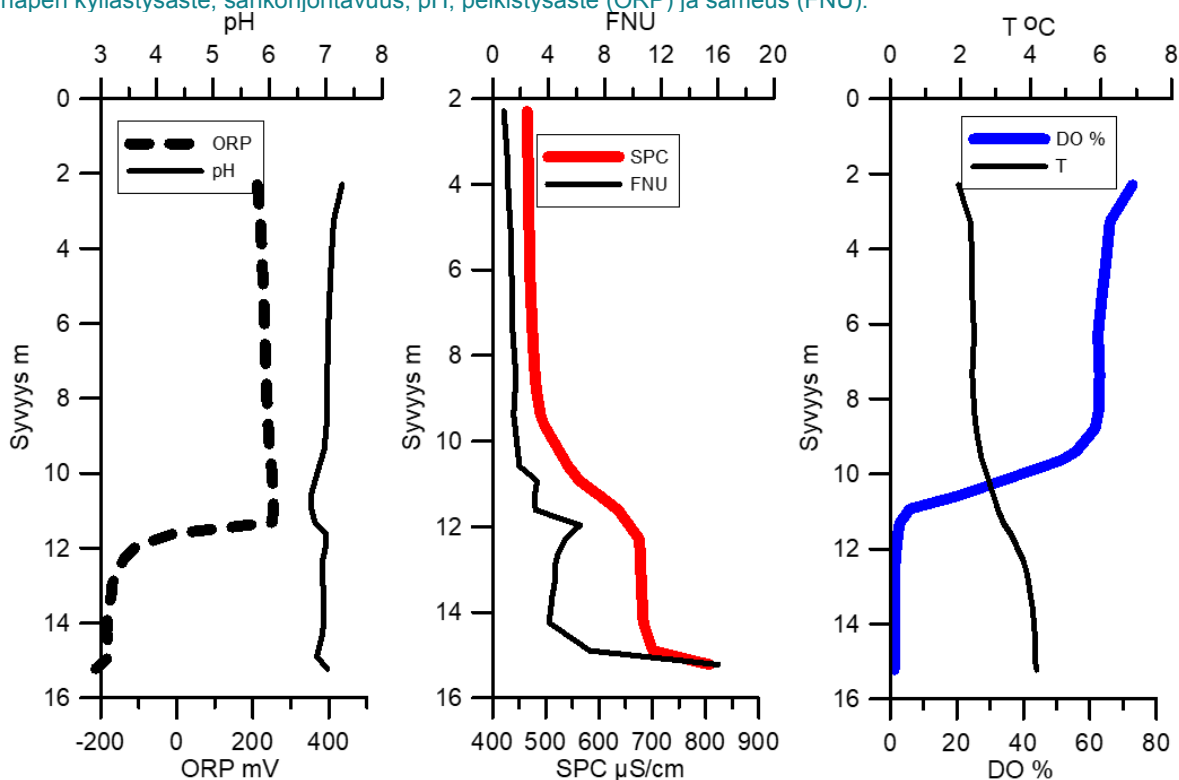
Kohdealtaat olivat Petkellahti, Kaavi (Luikonlahden kaivos ja rikastamo), Junttiselkä, Pyhäjärvi (Pyhäsalmen kaivos), Valkeinen sekä Kivijärvi ja Salminen, Sotkamo (Talvivaaran kaivos). Kohteista mitattiin lämpötila, liuennut happi ja hapen kyllästysaste, sähkönjohtavuus, pH, pelkistysaste (ORP) ja sameus (FNU).



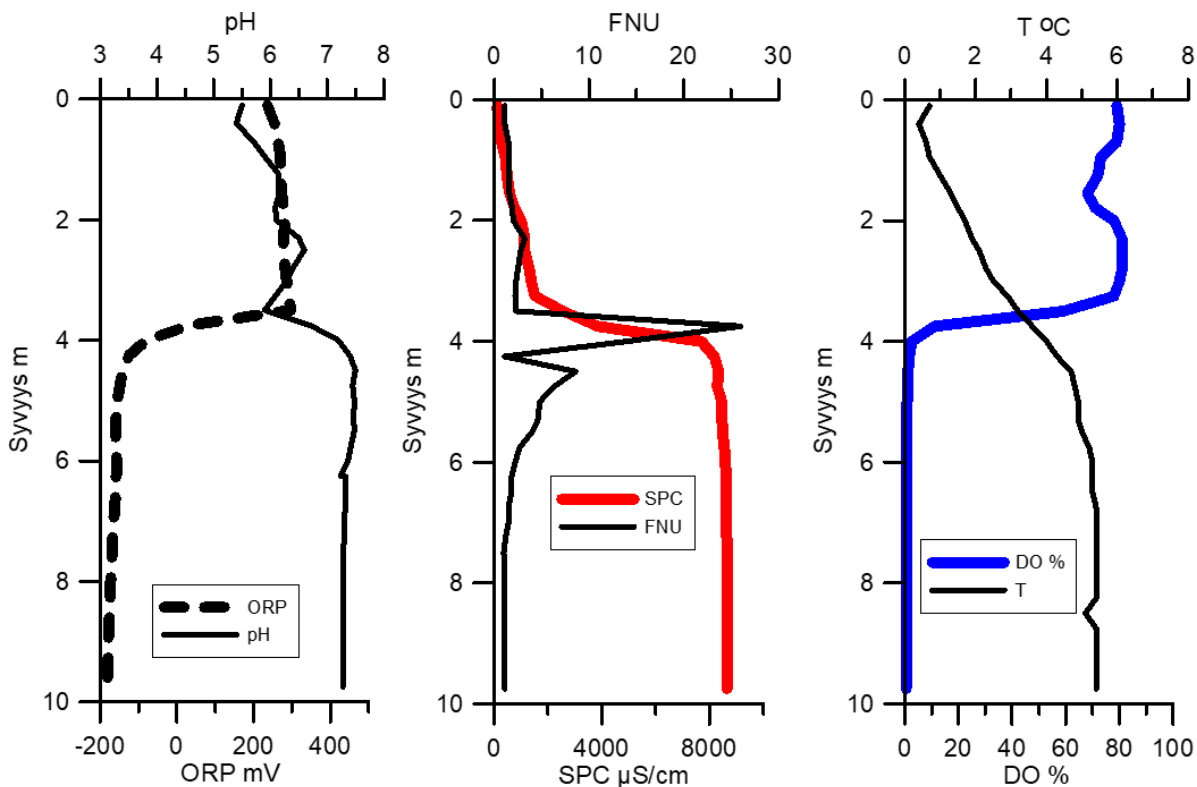
Kuva 1. Petkellahtien kenttämittaukset, maaliskuu 2016. Kuvassa lämpötila, liuennut happi ja hapen kyllästysaste, sähkönjohtavuus, pH, pelkistysaste (ORP) ja sameus (FNU).



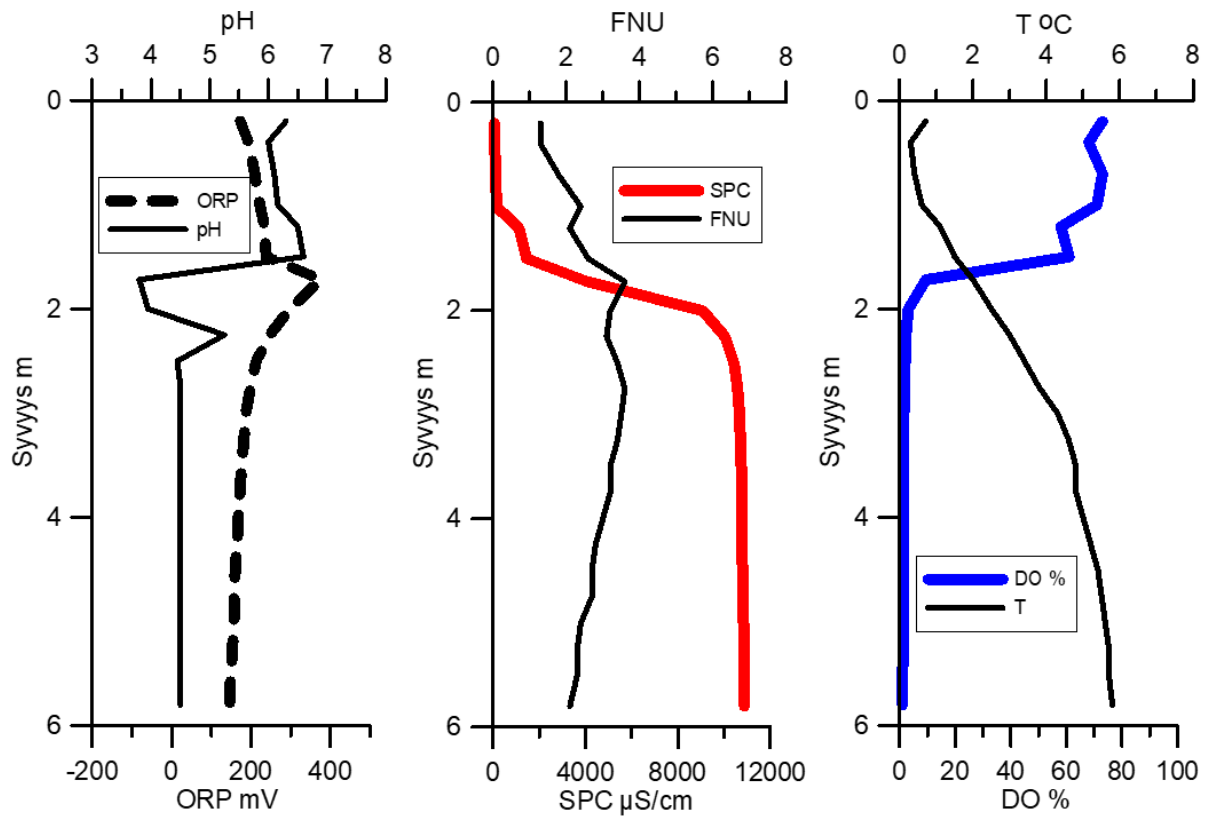
Kuva 2. Junttisälän syvänteen (Pyhäjärvi) kenttämittaukset, maaliskuu 2016. Kuvassa lämpötila, liennut happi ja hapen kyllästysaste, sähkönjohtavuus, pH, pelkistysaste (ORP) ja sameus (FNU).



Kuva 3. Valkeisen kenttämittaukset, maaliskuu 2016. Kuvassa lämpötila, liennut happi ja hapen kyllästysaste, sähkönjohtavuus, pH, pelkistysaste (ORP) ja sameus (FNU).



Kuva 4. Kivijärven kenttämittaukset, maaliskuu 2016. Kuvassa lämpötila, liennut happi ja hapen kyllästysaste, sähkönjohtavuus, pH, pelkistysaste (ORP) ja sameus (FNU).



Kuva 5. Salmisen kenttämittaukset, maaliskuu 2016. Kuvassa lämpötila, liuennut happi ja hapen kyllästysaste, sähkönjohtavuus, pH, pelkistysaste (ORP) ja sameus (FNU)

Liite 6a. Mesokosmoskokeiden vesianalyysitulokset 2017 ja 2018

Taulukko 1. Mesokosmoskokeiden vesianalyysitulokset kesällä 2017.

		21.9.17	10.10.17	Reduktio	21.9.17	10.10.17	Reduktio
		1m	1m	%	5m	5m	%
Alumiini, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	210	210	0	130	200	-54
Alumiini, ICP-MS	µg/l	240	230	4,2	240	230	4,2
Arseeni, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,28	0,3	-7,1	10	0,61	94
Arseeni, ICP-MS	µg/l	0,29	0,31	-6,9	7,7	0,85	89
Barium, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	7,4	7,6	-2,7	34	11	68
Barium, ICP-OES	µg/l	7,5	7,6	-1,3	31	11	65
Fosfori, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	<50	<50		<50	<50	
Fosfori, ICP-OES	µg/l	<50	<50		<50	<50	
Kadmium, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,018	0,021	-17	0,004	0,02	-400
Kadmium, ICP-MS	µg/l	0,019	0,019	0	0,016	0,016	0
Kalium, 0,45 µm, ICP-OES	mg/l	0,6	0,6	0	6	1,1	82
Kalium, ICP-OES	mg/l	0,6	0,6	0	4,9	1,2	76
Kalsium, 0,45 µm, ICP-OES	mg/l	8,7	9,7	-11	135	22,5	83
Kalsium, ICP-OES	mg/l	8,7	9,6	-10	109	23	79
Koboltti, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,21	0,22	-4,8	5	0,73	85
Koboltti, ICP-MS	µg/l	0,22	0,23	-4,5	4,4	0,75	83
Kromi, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,52	0,57	-10	1,1	0,65	41
Kromi, ICP-MS	µg/l	0,57	0,53	7,0	1,3	0,65	50
Kupari, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,95	3,9	-311	0,65	2,6	-300
Kupari, ICP-MS	µg/l	0,99	1	-1	0,86	1	-16
Lyijy, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,16	0,19	-19	0,14	0,22	-57
Lyijy, ICP-MS	µg/l	0,2	0,19	5,0	0,25	0,24	4,0
Magnesium, 0,45 µm, ICP-OES	mg/l	3,5	4,2	-20	152	18,6	88
Magnesium, ICP-OES	mg/l	3,6	4,2	-17	127	19,3	85
Mangaani, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	230	390	-70	37000	4000	89
Mangaani, ICP-OES	µg/l	240	390	-63	30000	4300	86
Natrium, 0,45 µm, ICP-OES	mg/l	18,8	25,1	-34	1550	178	89
Natrium, ICP-OES	mg/l	18,9	25,2	-33	1300	189	85
Nikkeli, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	4,8	5	-4,2	6,6	7,6	-15
Nikkeli, ICP-MS	µg/l	5	4,9	2,0	8,2	10	-22
Rauta, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	930	1100	-18	57000	6500	89
Rauta, ICP-OES	µg/l	1100	1300	-18	62000	8300	87
Rikki, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	21000	27000	-29	1400000	160000	89
Rikki, ICP-OES	µg/l	21000	27000	-29	1100000	170000	85
Seleen, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,1	0,1	0	5	0,3	94
Seleen, ICP-MS	µg/l	0,1	0,1	0	4	0,4	90
Sinkki, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	7,3	15	-105	4	8,8	-120
Sinkki, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	7	14	-100	3	8	-167
Sinkki, ICP-MS	µg/l	7,2	8,1	-13	5,2	8,6	-65
Sinkki, ICP-OES	µg/l	8	9	-13	5	8	-60
Strontium, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	23	25	-8,7	300	55	82
Strontium, ICP-OES	µg/l	23	24	-4,3	260	55	79
Titaani, 0,45 µm, ICP-OES	µg/l	2,7	2,6	3,7	4,5	3	33
Titaani, ICP-OES	µg/l	3,7	3,2	14	7,3	4	45
Uraani, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,2	0,21	-5,0	1,7	0,38	78
Uraani, ICP-MS	µg/l	0,21	0,21	0	2,2	0,43	80
Vanadiini, 0,45 µm, ICP-MS	µg/l	0,5	0,5	0	5,3	1,1	79
Vanadiini, ICP-MS	µg/l	0,67	0,6	10	7,8	1,5	81
Alkaliniteetti	mmol/l	0,084	0,079	6,0	1,96	0,183	91
Asiditeetti	mmol/l	0,12	0,1	17	2,17	0,42	81
Kok. N typpihajotus	µg/l	600	620	-3,3	5000	1400	72
NO3, NO4	µg/l	36	47	-31	9	36	-300
Ammoniumtyppi	µg/l	7	17	-143	3700	700	81
Sulfaatti, suodatus, IC	mg/l	62	75	-21	3600	460	87
TOC	mg/l	24	24	0	47	26	45
DOC	mg/l	24	23	4,2	36	24	33

Taulukko 2. Mesokosmoskokeiden vesianalyysitulokset kesällä 2018.

		27.6.2018	6.7.2018	20.7.2018	22.8.2018
Alumiini	µg/l	200	180	170	150
Alumiini liuk	µg/l	170	160	140	98
Arseeni	µg/l	0,23	0,23	0,25	0,69
Arseeni liuk	µg/l	0,21	0,18	0,23	0,22
Barium	µg/l	11	11	9,2	8,2
Barium liuk	µg/l	11	12	9,2	7,9
Fosfori	µg/l	<50	<50	<50	<50
Fosfori liuk	µg/l	<50	<50	<50	<50
Kadmium	µg/l	0,012	0,011	0,011	0,013
Kadmium liuk	µg/l	0,013	0,012	0,009	0,011
Kalium	mg/l	1,6	1,8	1,5	1,4
Kalium liuk	mg/l	1,6	1,8	1,5	1,4
Kalsium	mg/l	30,5	30,9	27,1	24,5
Kalsium liuk	mg/l	30,5	34,5	26,9	24,2
Koboltti	µg/l	1	1,1	0,8	0,7
Koboltti liuk	µg/l	1	1,1	0,77	0,69
Kromi	µg/l	0,59	0,55	0,51	1,1
Kromi liuk	µg/l	0,53	0,5	0,46	0,43
Kupari	µg/l	0,68	0,67	0,77	1,3
Kupari liuk	µg/l	1,7	0,96	0,79	0,65
Lyijy	µg/l	0,18	0,16	0,14	0,14
Lyijy liuk	µg/l	0,16	0,12	0,11	0,071
Magnesium	mg/l	31,5	34,4	27,4	23,5
Magnesium liuk	mg/l	31,4	35,5	27,3	23,3
Mangaani	µg/l	7500	7500	6100	5500
Mangaani liuk	mg/l	7,3	8,2	6	5,4
Natrium	mg/l	309	364	284	243
Natrium liuk	mg/l	309	365	287	238
Nikkeli	µg/l	4,4	4,2	4,1	4,5
Nikkeli liuk	µg/l	4,2	4	3,8	4,3
Rauta	mg/l	15	15	10	9,8
Rauta liuk	mg/l	13	11	8	6,1
Rikki	mg/l	290	310	250	210
Rikki liuk	mg/l	290	310	250	210
Seleen	µg/l	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
Seleen liuk	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Sinkki	µg/l	6	5	6	6
Sinkki liuk	µg/l	6,1	6,3	6,8	7,2
Sinkki	µg/l	5	6	6	5
Sinkki liuk	µg/l	6,2	6,2	6,6	5,4
Strontium	µg/l	76	78	66	61
Strontium liuk	µg/l	78	84	68	61
Titaani	µg/l	4,2	4	3,2	3,4
Titaani liuk	µg/l	3,3	3,2	3	2
Uraani	µg/l	0,55	0,59	0,45	0,44
Uraani liuk	µg/l	0,51	0,48	0,4	0,36
Vanadiini	µg/l	2,2	2,2	1,6	1,7
Vanadiini liuk	µg/l	1,8	1,6	1,3	1,1
Alkaliniteetti	mmol/l	0,27	0,214	0,197	0,217
Asiditeetti	mmol/l	0,37	0,36	0,26	0,12
Kokonaistyyppi	µg/l	1400	1500	1200	1200
Nitriitti-nitraatti tyypinä	µg/l	13	15	7	8
Ammonium tyypinä	µg/l	900	790	700	590
Sulfaatti	mg/l	870	970	680	800
Orgaaninen kokonaishiili	mg/l	20	19	20	20
Orgaaninen hiili, liukoinen	mg/l	17	14	15	17

Liite 6b. Kivijärven eteläisen syvänteen syvyysprofiilin vesianalyysien tulokset 23.8.2018.

Syvyys	m	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9
Alumiini	µg/l	150	150	150	150	140	140	140	150	200	260	310	300	320	340	330	340	340	340
Alumiini liuk	µg/l	120	120	130	130	140	130	130	130	100	46	31	27	28	22	30	29	20	22
Arseeni	µg/l	0.26	0.24	0.25	0.2	0.19	0.19	0.2	0.21	0.21	0.37	0.48	0.5	0.44	0.45	0.55	0.64	0.64	0.63
Arseeni liuk	µg/l	0.17	0.23	0.16	0.2	0.17	0.16	0.14	0.14	0.27	0.24	0.23	0.22	0.32	0.23	0.3	0.35	0.33	0.28
Barium	µg/l	3.5	3.3	3.2	3.1	3.1	3.3	3.5	4.2	61	49	38	37	37	36	36	36	36	36
Barium liuk	µg/l	2.6	2.5	2.5	2.2	2.3	2.6	2.7	3.7	65	45	34	33	32	32	31	31	31	31
Fosfori	µg/l	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	74	170	300	350	400	390	390
Fosfori liuk	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kadmium	µg/l	0.088	0.046	0.021	0.026	0.019	0.033	0.017	0.02	0.044	0.045	0.02	0.011	0.006	0.008	0.006	0.011	0.009	0.004
Kadmium liuk	µg/l	0.12	0.042	0.018	0.019	0.019	0.03	0.017	0.016	0.059	0.009	0.005	0.004	0.005	<0,003	0.004	0.004	<0,003	0.003
Kalium	mg/l	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	2.7	5.2	6.4	6.5	6.6	6.7	6.7	6.6	6.6	6.5
Kalium liuk	mg/l	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	3.5	5.2	6.4	6.5	6.6	6.7	6.6	6.7	6.6	6.6
Kalsium	mg/l	6.3	6.2	6.2	6	6.1	6.3	6.4	7	64.1	129	147	147	150	146	145	148	148	147
Kalsium liuk	mg/l	6.3	6.1	6.2	6	6.1	6.4	6.4	6.9	64.6	130	146	146	146	147	147	147	146	147
Koboltti	µg/l	0.16	0.16	0.17	0.15	0.15	0.17	0.2	0.31	4.4	7.5	4.9	5	5.2	5.3	5.2	4.7	5.2	5.1
Koboltti liuk	µg/l	0.11	0.09	0.09	0.08	0.09	0.11	0.14	0.26	9.8	6.2	4.7	4.8	4.9	5.1	5.2	4.8	5.1	5.3
Kromi	µg/l	0.35	0.35	0.3	0.33	0.34	0.31	0.32	0.31	0.44	0.95	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4	1.2	1.2	1.3
Kromi liuk	µg/l	0.3	0.34	0.3	0.31	0.33	0.31	0.27	0.28	0.34	0.38	0.24	0.29	0.32	0.36	0.45	0.21	0.24	0.39
Kupari	µg/l	5	3.1	2.1	2	1.9	1.6	1.3	1.5	0.9	0.72	0.33	0.24	0.22	0.25	0.17	0.21	0.11	0.19
Kupari liuk	µg/l	5.9	3.9	2.3	2.1	1.9	1.7	1.3	1.6	1.5	0.31	0.22	0.14	0.15	0.11	0.11	0.1	0.16	0.19
Lyijy	µg/l	0.15	0.14	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16	0.3	0.32	0.18	0.12	0.11	0.091	0.08	0.051	0.076	0.078
Lyijy liuk	µg/l	0.096	0.099	0.099	0.12	0.1	0.11	0.098	0.1	0.15	0.044	0.006	0.021	0.011	0.01	<0,003	0.013	0.029	0.008
Magnesium	mg/l	3.1	3.1	3.1	2.9	2.9	3.1	3.2	4	69.5	142	161	161	164	162	163	164	164	163
Magnesium liuk	mg/l	3.1	3	3	2.8	2.9	3.1	3.2	4	69.4	144	162	163	162	164	164	165	165	164
Mangaani	µg/l	380	370	370	260	300	420	490	870	35000	41000	42000	42000	42000	41000	41000	42000	42000	42000
Mangaani liuk	mg/l	260	220	220	120	170	300	360	790	35000	41000	41000	42000	41000	42000	42000	42000	41000	41000
Natrium	mg/l	18.2	18.2	18.1	15.9	16.6	18.8	20.3	27.8	612	1370	1670	1690	1730	1730	1740	1770	1750	1740

Syvyys	m	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9
Natrium liuk	mg/l	18.3	18.4	18.1	15.7	16.6	18.6	20.2	27.8	611	1390	1740	1750	1850	1780	1790	1780	1830	1810
Nikkeli	µg/l	4.9	4.9	4.9	4.8	5	4.8	4.8	5.1	9.5	10	4.3	4	4.2	3.9	3.7	3.5	3.6	3.9
Nikkeli liuk	µg/l	5	4.7	4.8	4.6	4.7	4.7	4.6	4.7	12	7.3	3.2	3.1	3.1	3.2	3.2	2.5	2.6	2.8
Rauta	mg/l	1300	1300	1300	1200	1300	1300	1300	1500	7100	74000	84000	82000	80000	75000	75000	76000	75000	75000
Rauta liuk	mg/l	990	1000	1000	1000	1000	970	1000	1100	1900	28000	26000	22000	24000	21000	20000	20000	16000	19000
Rikki	mg/l	18000	18000	17000	16000	16000	18000	19000	26000	560000	1200000	1500000	1500000	1500000	1500000	1500000	1500000	1500000	1500000
Rikki liuk	mg/l	18	18	17	15	16	18	19	26	560	1200	1500	1500	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Seleen	µg/l	0.2	0.1	<0,1	<0,1	<0,1	0.2	<0,1	0.1	<0,1	0.3	0.1	<0,1	0.2	0.1	<0,1	0.1	0.3	0.2
Seleen liuk	µg/l	0.2	0.1	<0,1	0.2	<0,1	0.2	<0,1	<0,1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	<0,1	<0,1	0.1	<0,1	0.2
Sinkki	µg/l	13	7	6	5	5	5	4	5	11	6	4	4	4	4	4	3	4	4
Sinkki liuk	µg/l	11	6.9	5.9	5.4	5	5	5.7	5.5	7.9	7.2	2.9	2.8	3	3	2.1	2.8	2.7	3.1
Sinkki	µg/l	12	7	5	4	4	4	4	6	9	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Sinkki liuk	µg/l	13	6.8	5.6	4.8	4.6	4.4	3.9	4.7	10	3.1	1.2	2.2	1.6	1.9	1.4	1.4	1.7	1.5
Strontium	µg/l	19	19	18	18	18	19	19	21	150	280	310	310	310	310	310	310	310	310
Strontium liuk	µg/l	18	18	18	18	18	19	19	20	140	280	310	310	310	310	310	310	310	310
Titaani	µg/l	2.2	2	2.3	2.1	2.2	2.4	2.3	2.3	3.6	8.1	12	12	12	12	12	12	12	12
Titaani liuk	µg/l	1.6	1.9	1.9	2	1.9	1.8	1.8	2	1.2	1.3	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Uraani	µg/l	0.21	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.24	0.5	2.2	2.4	2.3	2.3	2.3	2.2	2.2	2.3	2.2
Uraani liuk	µg/l	0.21	0.2	0.21	0.2	0.2	0.22	0.22	0.22	0.61	0.87	0.41	0.35	0.39	0.38	0.38	0.38	0.31	0.36
Vanadiini	µg/l	0.56	0.58	0.59	0.58	0.63	0.54	0.58	0.63	1.5	7.1	10	10	10	9.7	9.7	8.4	9.2	9.4
Vanadiini liuk	µg/l	0.48	0.52	0.5	0.53	0.46	0.48	0.47	0.5	0.82	1.6	0.54	0.38	0.53	0.51	0.52	0.42	0.49	0.51
Alkaliniteetti	mmol/l	0.128	0.124	0.124	0.126	0.128	0.129	0.133	0.14	0.74	1.43	1.78	1.82	1.82	1.92	1.63	1.91	1.85	1.72
Asiditeetti	mmol/l	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.26	1.38	1.72	1.67	1.58	1.65	1.39	1.65	1.59	1.51
Kokonaistyyppi	µg/l	510	480	480	460	470	480	560	500	2500	5900	6200	6300	6400	6300	6300	6300	6500	6700
Nitriitti-nitraatti tyypinä	µg/l	14	11	12	11	12	11	14	26	9	7	<5	6	<5	<5	<5	8	<5	<5
Ammonium tyypinä	µg/l	9	10	9	5	5	15	19	29	1700	1400	1500	1500	1900	1300	1500	2000	2100	2000
Sulfaatti	mg/l	57	59	54	49	52	57	66	93	1700	3700	5200	5200	5300	5000	5000	5000	5200	5200
Orgaaninen kokonaishiili	mg/l	17	17	18	17	17	17	17	17	21	50	48	45	45	43	42	41	42	42
Orgaaninen hiili, liukoinen	mg/l	17	16	16	16	16	16	16	17	17	30	28	27	27	23	15	22	28	21

Liite 7a. Pulloinkubaatiokokeen koeyksiköt

Koeyk- sikkö	Tunnus	Lisätty aines	Lisätyn ainaksen tavoite- paino	C taso	Fe taso	Formal.	Kaivos- vesi	pH	Lisätyn aineksen punnittu paino g	Ko- konais- paino g	Hiililisä- ys (1 ja 4 ml)	pH alku	pH sää- detty
1	S_C0_1	Sedi-	196g	0	0	-	+	+	197,1	999,9	0	6,06	6,06
2	S_C0_2	Sedi-	196g	0	0	-	+	+	196,1	1001	0	6,02	6,02
3	S_C0_3	Sedi-	196g	0	0	-	+	+	196,7	1003	0	6,04	6,04
4	S_C1_1	Sedi-	196g	1	0	-	+	+	199,1	1000,9	1	6,07	6,07
5	S_C1_2	Sedi-	196g	1	0	-	+	+	196,4	1001	1	6,07	6,07
6	S_C1_3	Sedi-	196g	1	0	-	+	+	195,8	1007	1	6,08	6,08
7	S_C2_1	Sedi-	196g	2	0	-	+	+	196,93	1001,9	4	6,5	6,5
8	S_C2_2	Sedi-	196g	2	0	-	+	+	197	1004,2	4	6,52	6,52
9	S_C2_3	Sedi-	196g	2	0	-	+	+	197,3	1002,9	4	6,47	6,47
10	S_C0_Fe	Sedi-	196g	0	1	-	+	+	197,23	1000	0	5,84	6,11
11	S_C0_Fe	Sedi-	196g	0	1	-	+	+	196,14	1002,6	0	5,81	6,04
12	S_C0_Fe	Sedi-	196g	0	1	-	+	+	196,23	1002,9	0	5,67	6,1
13	S_C1_Fe	Sedi-	196g	1	1	-	+	+	196,58	999,5	1	5,68	6,1
14	S_C1_Fe	Sedi-	196g	1	1	-	+	+	196,1	999,8	1	5,71	6,12
15	S_C1_Fe	Sedi-	196g	1	1	-	+	+	213,75	1023,8	1	5,76	6,17
16	S_C2_Fe	Sedi-	196g	2	1	-	+	+	196,13	1000,4	4	5,79	6,98
17	S_C2_Fe	Sedi-	196g	2	1	-	+	+	197,3	1003,1	4	5,87	6,17
18	S_C2_Fe	Sedi-	196g	2	1	-	+	+	196,86	1005	4	5,74	6,12
19	S_C0_K	Sedi-	196g	0	0	+	+	+	197,55	995,8	0	6,68	6,68
20	S_C2_K	Sedi-	196g	2	0	+	+	+	162,32	998,3	0	6,19	6,19
21	S_C0_Fe	Sedi-	196g	0	1	+	+	+	178,6	992,5	0	5,57	6,27
22	S_C2_Fe	Sedi-	196g	2	1	+	+	+	148,2	963,8	0	4,6	6,11
23	T_C0_1	Turve	64g	0	0	-	+	+	63,88	998,2	0	3,71	6,07
24	T_C0_2	Turve	64g	0	0	-	+	+	64,56	1000,2	0	3,47	6,25
25	T_C0_3	Turve	64g	0	0	-	+	+	64,75	1000,7	0	3,71	6,28
26	T_C1_1	Turve	64g	1	0	-	+	+	64,39	1000	1	3,72	6,52
27	T_C1_2	Turve	64g	1	0	-	+	+	64,71	1005,1	1	3,71	6,09
28	T_C1_3	Turve	64g	1	0	-	+	+	64,49	1000,6	1	3,68	6,12
29	T_C2_1	Turve	64g	2	0	-	+	+	65,18	999,2	4	3,72	6,13

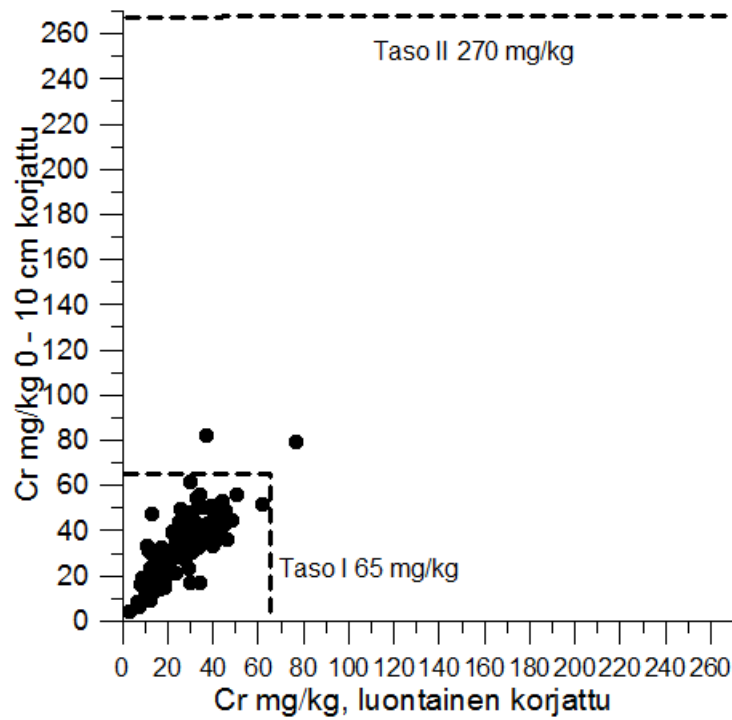
Koeyk- sikkö	Tunnus	Lisätty aines	Lisätyn ainaksen tavoite- paino	C taso	Fe taso	Formal.	Kaivos- vesi	pH	Lisätyn aineksen punnittu paino g	Ko- konais- paino g	Hiililisä- ys (1 ja 4 ml)	pH alku	pH sää- detty
30	T_C2_2	Turve	64g	2	0	-	+	+	63,99	999,8	4	3,68	6,37
31	T_C2_3	Turve	64g	2	0	-	+	+	64,04	1001,5	4	3,71	6,14
32	T_C0_Fe	Turve	64g	0	1	-	+	+	65,84	1000	0	2,87	6,82
33	T_C0_Fe	Turve	64g	0	1	-	+	+	64,56	999,6	0	2,87	6,98
34	T_C0_Fe	Turve	64g	0	1	-	+	+	64,25	1000,8	0	2,91	6,11
35	T_C1_Fe	Turve	64g	1	1	-	+	+	65,71	1002,1	1	2,93	6,03
36	T_C1_Fe	Turve	64g	1	1	-	+	+	64,1	1001	1	2,86	6,28
37	T_C1_Fe	Turve	64g	1	1	-	+	+	65,74	1002,8	1	2,81	6,11
38	T_C2_Fe	Turve	64g	2	1	-	+	+	63,98	1002,3	4	2,89	6,3
39	T_C2_Fe	Turve	64g	2	1	-	+	+	65,16	1002,6	4	2,91	6,23
40	T_C2_Fe	Turve	64g	2	1	-	+	+	64,7	1000,1	4	2,95	6,22
41	T_C0_K	Turve	64g	0	0	+	+	+	66,02	986,1	0	3,64	6,42
42	T_C2_K	Turve	64g	2	0	+	+	+	65,34	991,5	4	3,65	6,09
43	T_C0_Fe	Turve	64g	0	1	+	+	+	68,3	991,8	0	2,83	6,54
44	T_C2_Fe	Turve	64g	2	1	+	+	+	65,44	993,3	4	2,93	6,2
45	T + S	Tur-		2	1	-	+	+	S 101,11g	999,8	0	6,82	6,82
46	V_C0_K			0	0	+	+	+		1014,3	0	4,33	6,35
47	V_C2_K			2	0	+	+	+		1012,6	4	4,37	6,97
48	V_C0_Fe			0	1	+	+	+		1000,1	0	2,99	6,12
49	V_C2_Fe			2	1	+	+	+		1006,6	4	2,95	7,58
50	V_C0			0	0	-	+	+		1004,3	0	4,14	6,07
51	V_C2			2	0	-	+	+		1022,9	4	4,1	6,13
52	V_C0_Fe			0	1	-	+	+		1015	0	2,08	6,07
53	V_C2_Fe			2	1	-	+	+		1014	4	2,98	6,12
54	S_C0_Ei			0	0	-	+	-	196,72	1002	0		
55	S_C2_Fe			2	1	-	+	-	196,16	1002	4		
56	T_C0_Ei			0	0	-	+	-	64,05	1004,2	0		
57	T_C2_Fe			2	1	-	+	-	64,31	1001,1	4		
58	V_C0_Ei			0	0	-	+	-		1005,7	0		
59	T_Tislis			-	-	-	-	-	64,61	1004,6	0		
60	S_Tislis			-	-	-	-	-	197,58	1002,5	0		

Liite 7b. Hietasen sedimentin ja Raiskionsuon turvetuotantoalueen sekä Talvivaaran Tammalammen tulevan puhdistamattoman veden aineiden liukois- ja kokonaispitoisuudet

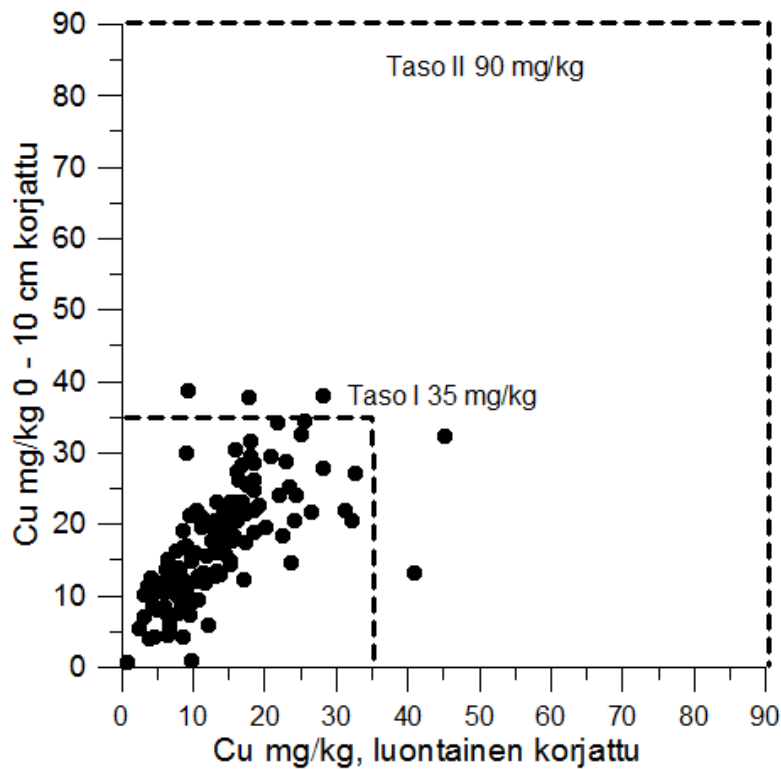
Taulukko 1. Sedimentti- ja turvekokoomanäytteiden alkuainepitoisuudet (kahden osanäytteen keskiarvo, monialkuainemääritys ICP-MS tekniikka, C ja N polttoanalyysaattori, näytteet analysoitiin Eurofins Labtium oy:n laboratoriossa). Tammalammen tulevan kokeissa käytetyn koeveden pH oli 4,25, kiintoainepitoisuus alle 0,0024 g/L, johtokyky 3307µS/cm ja sulfaattipitoisuus 2350 mg/L. Alkuaineanalytiikka toteutettiin Terrafamen laboratoriossa.

Alkuaine	Sedimentti (mg/kg)	Turve (mg/kg)	Talvivaaran Tammalammen veden liukoisten aineiden pitoisuudet (mg/L)	Talvivaaran Tammalammen veden kokonaispitoisuudet (mg/L)
Ag	0,17	0,02		
Al	17300	2565	7,45	7,3
As	5,92	0,715	<0,003	0,002
B	<5	<5		
Ba	128	85,95		
Be	0,482	<0,2		
Bi	0,285	<0,02		
C (% KA)	9,99	55,65		
C/N	17,3	30,2		
Ca	5345	4475	393	416
Cd	0,475	0,1	0,02	0,01
Co	21,05	1,46	0,08	0,08
Cr	55,25	5,255		
Cu	22,2	14,65	0,06	0,06
Fe	48650	7450	4,22	4,47
K	2700	193,5		
Li	11,85	0,33		
Mg	5895	1045	120	136
Mn	1275	121,5	30,8	33,1
Mo	1,99	1,33		
N (% KA)	0,58	1,84		
Na	377,5	110	234	259
Ni	29,95	5,93	2,75	2,87
P	1785	450,5		
Pb	30,1	1,43		
Rb	20	1,2		
S	2580	2140		
Sb	0,04	<0,04		
Se	1,28	0,615		
Sr	32,65	34,05		
Th	6,03	1,05		
Tl	0,31	<0,03		
Ti	1550	96,15		
U	1,67	3,495	0,02	0,02
V	80,55	9,96		
Zn	82,9	6,88	7,09	6,52

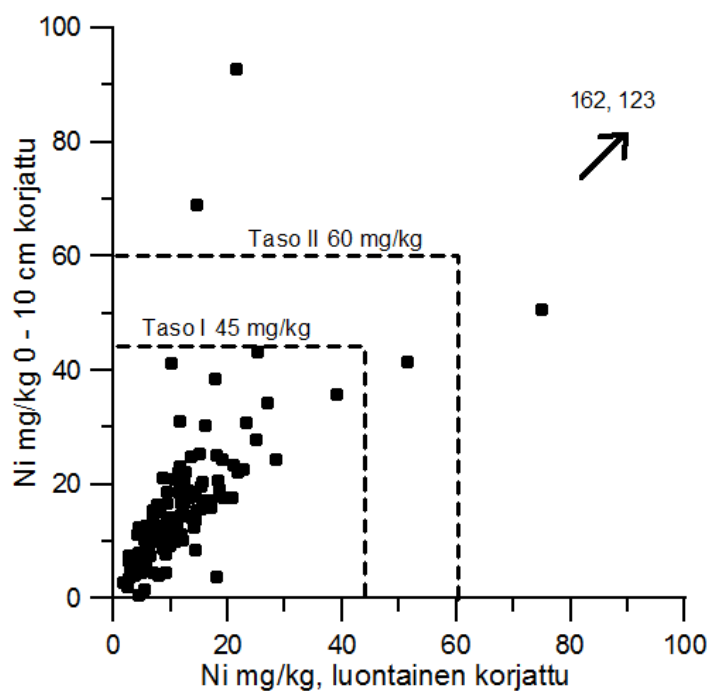
Liite 8. Suomen luonnontilaisten järvien ja pintasedimentin metallipitoisuuksia



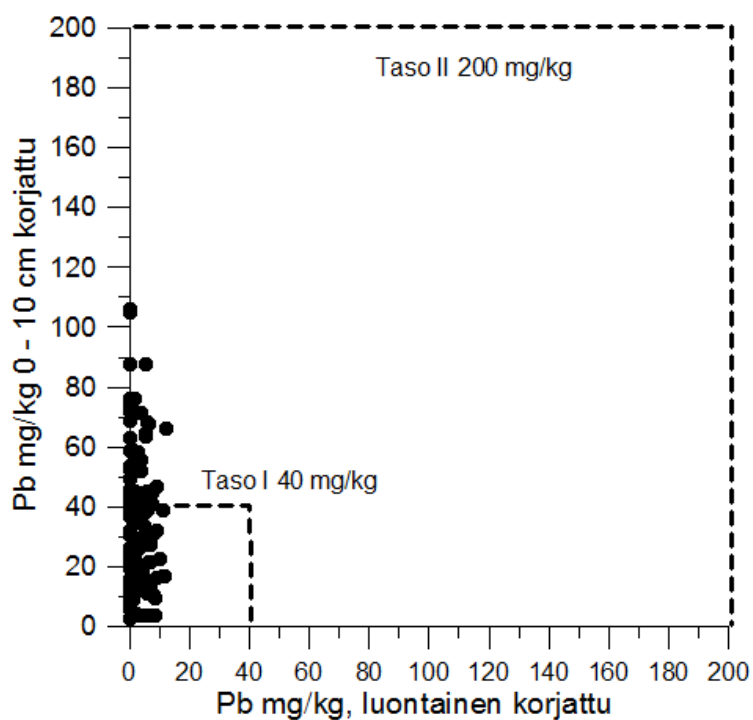
Kuva 1. Normeeratut Cr-pitoisuudet Suomen järvien luonnontilaisissa ja pintasedimenteissä. Sedimentin kelpoisuustasot (Taso I ja Taso II) on esitetty kuvassa katkoviivoilla



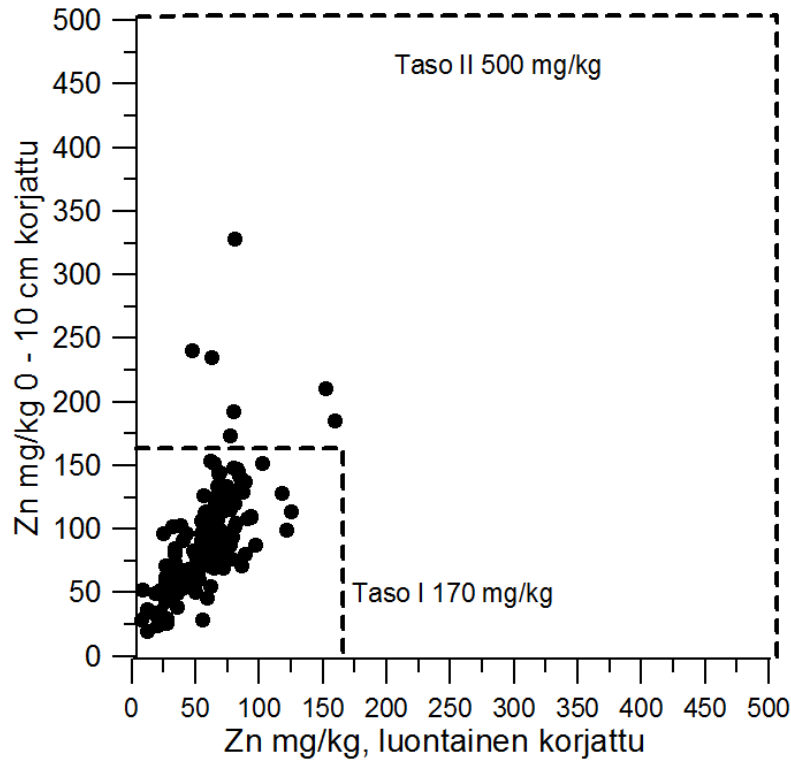
Kuva 2. Normeeratut Cu-pitoisuudet Suomen järvien luonnontilaisissa ja pintasedimenteissä. Sedimentin kelpoisuustasot (Taso I ja Taso II) on esitetty kuvassa katkoviivoilla.



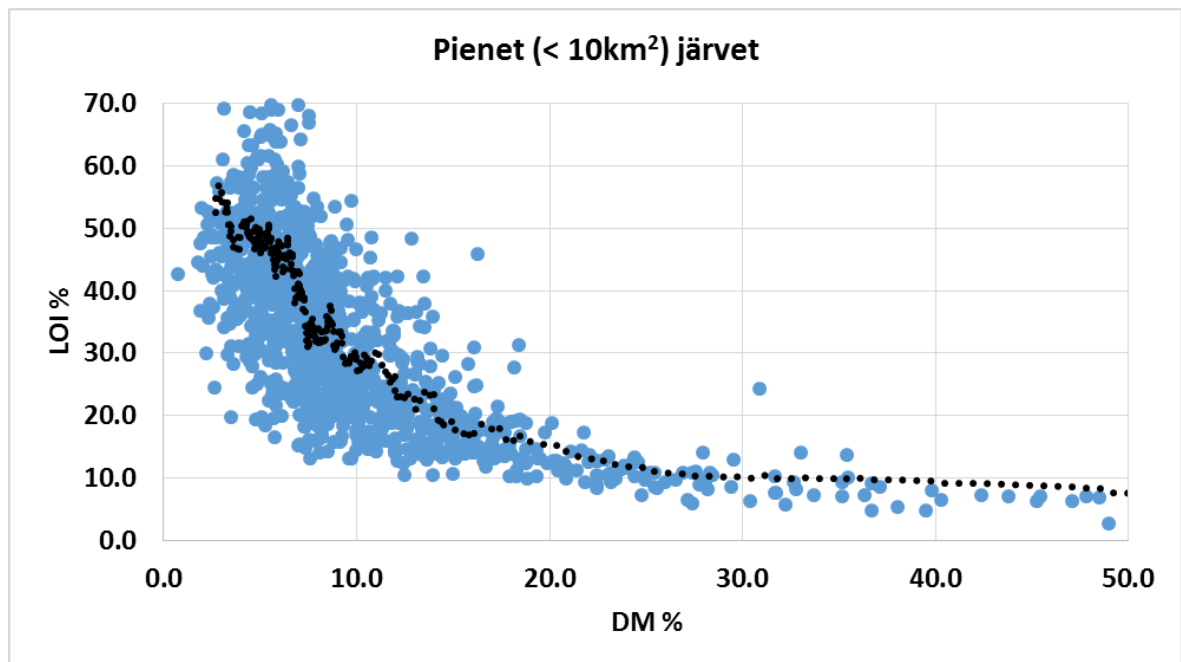
Kuva 3. Normeeratut Ni-pitoisuudet Suomen järvien luonnontilaisissa ja pintasedimenteissä. Yhden näytteen Ni-pitoisuudet ovat 162 mg/kg ja 123 mg/kg luontaisesti ja sedimentin pintaosassa. Sedimentin kelpoisuustasot (Taso I ja Taso II) on esitetty kuvassa katkoviivoilla.



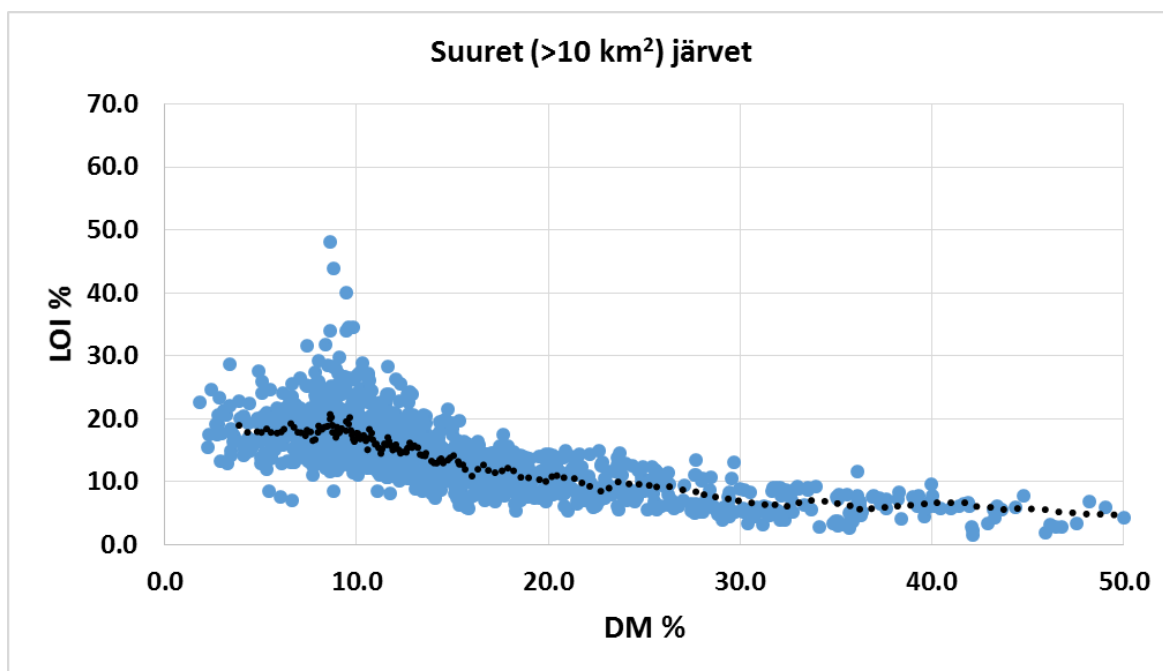
Kuva 4..Normeeratut Pb-pitoisuudet Suomen järvien luonnontilaisissa ja pintasedimenteissä. Sedimentin kelpoisuustasot (Taso I ja Taso II) on esitetty kuvassa katkoviivoilla.



Kuva 5. Normeeratut Zn-pitoisuudet Suomen järvien luonnontilaisissa ja pintasedimenteissä. Sedimentin kelpoisuustasot (Taso I ja Taso II) on esitetty kuvassa katkoviivoilla.



Kuva 6a. Kuiva-aineksen määrä (DM %) suhteessa orgaanisen aineksen määrään (LOI %) pienten järvien (< 10 km²) pintasedimenteissä (< 30 cm). Musta pistejono edustaa riippuvuuden välistä liukuvaa keskiarvoa. LOI_% laskettiin kaavan $(C\% \cdot 2.31) + 1.962$ mukaan jos C-pitoisuus < 6 % ja kaavan $(C\% \cdot 1.664) + 6.5$ mukaan jos C-pitoisuus > 6 %.. n = 1271.



Kuva 6b. Kuiva-aineksen määrä (DM %) suhteessa orgaanisen aineksen määrään (LOI %) suurten järvien (> 10 km²) pintasedimenteissä (< 30 cm). Musta pistejono edustaa riippuvuuden välistä liukuvaa keskiarvoa. n = 1533.

Taulukko 1. Metallien poikkeamatasot suhteessa taustapitoisuuteen Suomen järvien pintasedimenteissä. Tapauksista n. 95 % osuu luokkiin 1–3.

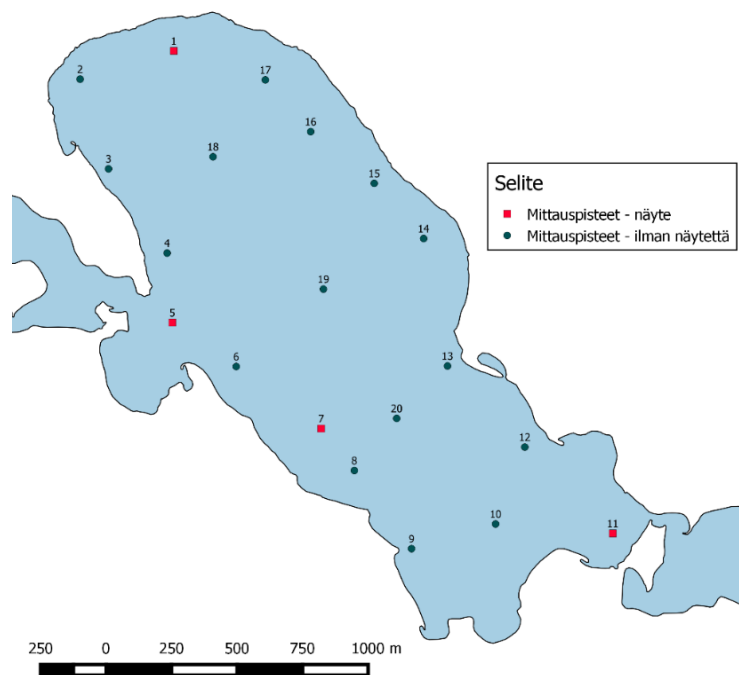
Luokka	Kuvaus	Sedimentin pintaosa/referenssitaso						
		Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V_	Zn
1	Ei poikkeamaa	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
2	Vähäinen poikkeama	1-2	1-2	1-2	1-2	1-15	1-2	1-2
3	Kohtalainen poikkeama	2-3	2-3	2-3	2-3	15-35	2-3	2-3
4	Suuri poikkeama	> 3	> 3	> 3	> 3	> 35	> 3	> 3

Taulukko 2. Suomen ja Ruotsin (SWE) järvien keskimääräiset luontaiset pitoisuudet: x = keskiarvo, Md = mediaani. Suomen järvet on jaettu kokonsa mukaan kolmeen ryhmään: 1 = pienet järvet, 2 = keskikoiset järvet, 3 = suuret järvet. Mäkinen & Pajunen (2005), ^a Mäkinen (2003). (SWE) = Swedish Environmental Protection Agency, 2000. Environmental quality criteria. Lakes and Watercourses, Report 5050, Kalmar, Sweden, Table 24.

Tyyppi		Al %	Ba mg/kg	Ca %	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe %	K %	Mg %	Mn %	N %	Na %
1	x	1.89	133	0.45	9	35	20	2.79	0.23	0.37	0.07	0.99	0.02
1	Md	1.77	111	0.45	7	27	18	2.04	0.14	0.26	0.05	0.9	0.02
2	x	2.21	215	0.47	15	46	25	6.23	0.26	0.45	0.21	1.31	0.03
2	Md	2.26	221	0.42	14	45	23	5.04	0.2	0.36	0.1	1.17	0.03
3	x	2.61	281	0.43	22	51	28	8.67	0.31	0.55	0.43	1.67	0.04
3	Md	2.59	226	0.38	20	54	26	8.07	0.3	0.49	0.36	1.43	0.04
SWE					15	15	15						

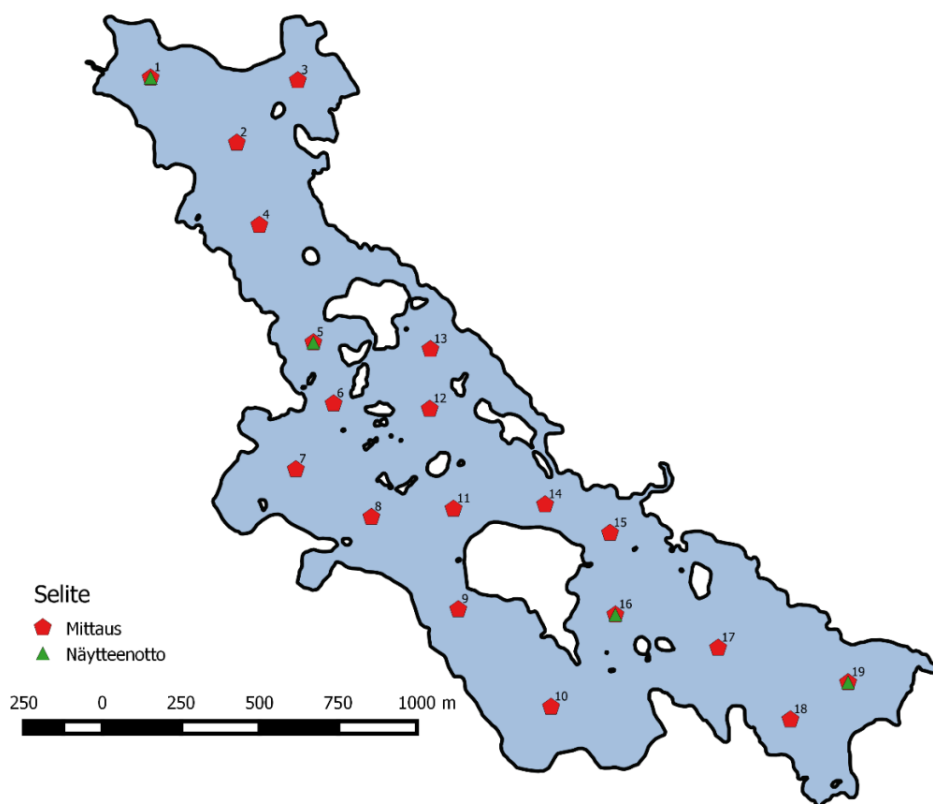
Tyyppi		Ni mg/kg	P mg/kg	S mg/kg	Sr mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	C %	As	Pb	Cd	Area km ²
1	x	15	1391	2359	30	818	35	83	14.33				88
1	Md	12	1252	2014	31	660	35	80	11.43				1
2	x	20	1656	2062	31	913	50	115	10.88	5	6	0.4	235
2	Md	17	1515	1885	29	853	52	114	8.65				43
3	x	23	1969	1399	31	1133	61	127	6.97				332
3	Md	20	1807	1234	29	1064	64	125	6.08				174
SWE		10					20	100		8	5	0.3	

Liite 9a. Hietanen järven mittauspisteiden tiedot



Mittauspiste #	Koordinaatit (WGS-84)		Arvioitu syvyys [m]	Mittaussyvyys [m]				
	Leveyspiiri	Pituuspiiri		1	2	3	4	5
1	63.999816176787732	28.799384784099267	7	x	x	x	x	x
2	63.998940519448794	28.792015794712881	18	x	x	x	x	x
3	63.995841771500402	28.794034663078293	10	x	x	x	x	x
4	63.992900897151216	28.79841696730449	12	x	x	x	x	x
5	63.990516956918405	28.798673166759251	14	x	x	x	x	x
6	63.988951312374105	28.803556064886074	8	x	x	x	x	x
7	63.986744861653385	28.810039150546	15	x	x	x	x	x
8	63.985276772221766	28.812534995288352	15	x	x	x	x	x
9	63.982544641484331	28.816819924291977	7	x	x	x	x	x
10	63.98330798661199	28.823422911379122	9	x	x	x	x	x
11	63.982869877038766	28.832536039545644	8	x	x	x	x	x
12	63.98591259958264	28.825875008090765	4	x	x	x		
13	63.988765330371685	28.820026211716055	4	x	x	x		
14	63.993150326767953	28.818452080234746	5	x	x	x	x	
15	63.995087370435108	28.814719949673499	2	x				
16	63.996920408201291	28.809880227331671	11	x	x	x	x	x
17	63.998736761191687	28.806459519878413	5	x	x	x	x	
18	63.996155487421113	28.80220797547765	10	x	x	x	x	x
19	63.991519047145502	28.810524663119601	8	x	x	x	x	x
20	63.987018846483437	28.815950647102703	12	x	x	x	x	x

Liite 9b. Kivijärven mittauspisteiden tiedot



#	Mittauspiste	Koordinaatit (WGS-84)		Mittaussyvyys [m]					
		Leveyspiiri	Pituuspiiri	1	2	3	4	5	6
1		63.934756411527488	27.899297258826618	x	x	x	x	x	x
2		63.932867624306986	27.90482742600636	x	x	x	x	x	
3		63.934621203309639	27.908840714938243	x	x	x			
4		63.93051261320165	27.906213559645046	x	x	x	x	x	
5		63.927143234279661	27.909607720885695	x	x				
6		63.925393389039058	27.910863618844601	x	x				
7		63.923535848201482	27.908352856339228	x	x				
8		63.922142929594258	27.913208535048682	x	x	x			
9		63.919477689292904	27.918752881100314	x	x	x			
10		63.916658423284524	27.924677938705337	x	x				
11		63.922345482209487	27.918539552534959						
12		63.925202733912755	27.917091519338449	x	x	x			
13		63.926905111666713	27.917190135324788	x	x				
14		63.922430975414201	27.924481151604606	x					
15		63.921590556509081	27.928666328407335	x					
16		63.919261403796874	27.928933172764747	x	x	x	x	x	
17		63.918272633526257	27.935562862928709	x	x	x	x	x	
18		63.916199143879062	27.940178615661004	x	x	x			
19		63.917234256322118	27.94395268022167	x	x	x			

Liite 9c. Kalliojärven mittauspisteiden tiedot.



#	Koordinaatit (WGS-84)		Mittaussyvyys [m]				
	Leveyspiiri	Pituuspiiri	1	2	3	4	5
1	64.01403552	28.00250888	x	x			
2	64.01499447	28.00133944	x	x			
3	64.01575597	28.00099611	x				
4	64.01416244	28.00079226	x	x			
5	64.01308593	28.00011635	x	x			
6	64.01152515	28.00076008	x	x			
7	64.00977622	27.9994297	x	x	x		
8	64.00901926	28.00037384	x	x	x		
9	64.00845505	28.0006206	x	x			
10	64.00680467	28.00386071	x	x	x		
11	64.00632976	28.00483704	x	x			
12	64.00719964	28.00374269	x	x	x		
13	64.00785321	28.00226212	x	x	x	x	x
14	64.00848796	28.00172567	x	x			
15	64.00964928	28.00132225	x	x			
16	64.01070712	28.00178359	x	x			
17	64.01166619	28.00372977	x	x			
18	64.01230555	28.00174713	x	x	x	x	
19	64.01275685	28.0034852	x	x	x		
20	64.01321756	28.00288439	x	x	x	x	
21	64.01342205	28.0018276	x	x	x		

Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen (KaiHali) -hanke suunniteltiin täyttämään suurimpia tietoaukkoja kaivosvesien hallinnassa, kaivosvesien vaikutuksiin vesistössä ja pilaantuneiden vesistöjen kunnostusmahdollisuuksiin. Hankkeen keskeisiä tavoitteita ovat olleet sietokyvyn arvioinnin kehittäminen, kaivosvaikutteisten vesien mittaus- ja arviointimenetelmien kehittäminen sekä käytännön kunnostuskokeet pysyvästi kerrostuneiden järvien tilan parantamiseksi. Hankkeessa on kehitetty raskasmetallien kertymistä eliöstöön kuvaava malli (BLM) sekä riskinarvioinnin menetelmiä. Hankkeessa on testattu ja jatkokehitetty koko maan kattavaan hydrologiseen WSFS -malliin pohjautuvan VEMALA-mallin työkalua, jonka avulla voidaan mallintaa kaivospäästöjen leviämistä vesistöissä. Lisäksi hankkeessa sovellettiin MyLake-mallia järvien kerrostuneisuuden arvioimiseksi. Hankkeessa on luotu ainutkertainen kattava kuvaus järvisedimenttien taustapitoisuuksista, tutkimusmenetelmistä ja kaivostoiminnan vaikutuksista niihin. Hankkeen aikana toteutetuilla työpajoilla ja seminaariesityksillä tehtiin tunnetuksi kaivosvaikutteisiin vesistöihin liittyvää osaamista ja luotiin mahdollisuuksia yritystoiminnalle. Kaivosvesien hallinta vesistöissä parantaa, paitsi ympäristöliiketoiminnan, myös kaivosalan toimintaedellytyksiä ja helpottaa ympäristöviranomaisten työtä.



ISBN 978-952-11-5075-3 (nid.)

ISBN 978-952-11-5076-0 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)